

**Universidad de Costa Rica**

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

*EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN  
EN LA REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE DIÓXIDO DE CARBONO EN  
FASE GASEOSA UTILIZANDO PEROVSKITAS DE BISMUTO EN UN  
MICROREACTOR.*

Proyecto de graduación sometido a consideración de la Escuela de  
Ingeniería Química como requisito final para optar por el grado de  
licenciatura en Ingeniería Química

**Luis Diego Rivera Flores**

Ciudad Universitaria Rodrigo Facio

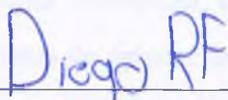
San José, Costa Rica

2023



Proyecto de graduación sometido a consideración de la Escuela de Ingeniería Química como requisito final para optar por el grado de Licenciatura en Ingeniería Química

**Sustentante:**



---

Luis Diego Rivera Flores

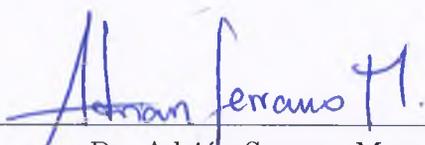
**Tribunal examinador:**



---

M.Sc. Randall Ramírez Loría  
Escuela de Ingeniería Química

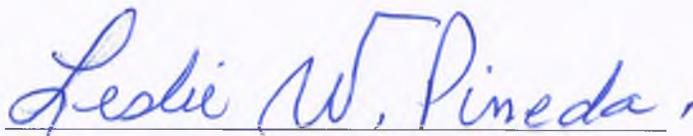
Presidente del tribunal



---

Dr. Adrián Serrano Mora  
Escuela de Ingeniería Química

Director del Proyecto



---

Dr. Leslie W. Pineda Cedeño  
Escuela de Química

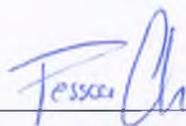
Miembro lector



---

Dr. Esteban Durán Herrera  
Escuela de Ingeniería Química

Miembro lector



---

Licda. Naomy Pessoa Chaves  
Escuela de Ingeniería Química

Miembro invitado



# DEDICATORIA

A mis papás y hermana, que me apoyaron incondicionalmente durante estos años.  
Las palabras de agradecimiento se quedan cortas.



# AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a mi familia por siempre estar presentes e impulsarme a cumplir mis metas.

A los miembros del comité asesor por siempre estar anuentes a colaborar y ayudar a lo largo del desarrollo de este proyecto.

Agradezco al Centro de Electroquímica y Energía Química (CELEQ) por permitirme utilizar las instalaciones y recursos para el desarrollo de este trabajo de graduación.

A la Escuela de Ingeniería Química y a cada profesor y profesora que aportaron su conocimiento para mi formación académica.

Por último, agradezco a compañeros y amigos que tuve a lo largo de estos años, en especial a Cesar y Angelo por el apoyo, la amistad y por todos los buenos recuerdos.



## RESUMEN

El cambio climático constituye uno de los mayores problemas ambientales en la actualidad. Uno de los principales causantes de este fenómeno son las altas concentraciones de  $\text{CO}_2$ , al ser el principal gas de efecto invernadero. Las altas emisiones de este gas se deben en gran medida a la demanda energética, la cual se suple con la quema de combustibles fósiles. De modo que, la reducción de  $\text{CO}_2$  mediante fotocatalisis, surge como una opción atractiva por dos principales motivos: disminuir los niveles de este gas de efecto invernadero, así como, la posible obtención de combustibles solares.

Con la finalidad de buscar nuevos catalizadores que puedan tener un buen rendimiento de reacción, se estudiaron tres perovskitas  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ,  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$  y  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ . Estas fueron sintetizadas a temperatura ambiente y posteriormente se pudo comprobar su estructura y pureza mediante un estudio de difracción de rayos X.

Se planteó un diseño de experimentos Taguchi L9 para determinar las mejores condiciones de reacción en un microreactor. En primera instancia, se propuso un diseño con 4 factores y 3 niveles, no obstante, se eliminó un factor al no tener productos de reacción con las perovskitas que contienen cloro. De modo que, se estudiaron 3 factores: método de deposición, flujo volumétrico e irradiación lumínica.

El proceso de reacción se llevó a cabo mediante el uso de una bomba para jeringas, un microreactor con distribución de flujo y un simulador solar. Las muestras recolectadas se les aplica un estudio cromatográfico. Solo se detectó como producto de reacción el CO. De los factores en estudio, se determinó que solo el factor de método de deposición posee un efecto significativo. Se selecciona como la mejor opción el método drop casting con la adición de una especie adherente (*binder*).

Se planteó un modelo de dinámica de fluidos computacional (CFD por sus siglas en inglés), acoplado con un algoritmo de optimización, de modo que, se pudiera plantear una expresión preliminar de la velocidad de reacción, ajustado a los datos experimentales obtenidos. Se obtuvo una expresión de la siguiente forma  $-r = 1,5067 \times 10^{-4} I^{0,1567} (Cn_{\text{CO}_2})$  con un coeficiente de determinación del 0,9865. Se recomienda utilizar un equipo de humidificación de  $\text{CO}_2$  que permita fijar el valor de humedad relativa para evaluar si corresponde a un efecto significativo para la reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  en fase gaseosa.



# ÍNDICE GENERAL

	<i>Página</i>
<b>TRIBUNAL EXAMINADOR</b>	<b>I</b>
<b>DEDICATORIA</b>	<b>III</b>
<b>AGRADECIMIENTOS</b>	<b>v</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>VII</b>
<b>ÍNDICE DE CUADROS</b>	<b>XV</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	<b>XIX</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
1.1 Alcance del proyecto . . . . .	3
<b>MARCO TEÓRICO</b>	<b>5</b>
2.1 El Dióxido de Carbono (CO <sub>2</sub> ) . . . . .	5
2.1.1 El ciclo del Carbono y el CO <sub>2</sub> . . . . .	5
2.1.2 Emisiones de CO <sub>2</sub> . . . . .	7
2.1.3 Usos directos del CO <sub>2</sub> . . . . .	9
2.1.4 Captura y almacenaje . . . . .	10
2.1.5 Vías de transformación del CO <sub>2</sub> . . . . .	11
2.2 Fotocatálisis . . . . .	12
2.2.1 Mecanismo de Fotocatálisis . . . . .	13
2.3 Reducción del CO <sub>2</sub> . . . . .	14
2.3.1 La dificultad de la reducción del CO <sub>2</sub> . . . . .	15
2.4 Reducción Fotocatalítica del CO <sub>2</sub> . . . . .	16
2.4.1 Productos en la reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub> . . . . .	17
2.4.2 Fotocatálisis en fase líquida y gaseosa . . . . .	18
2.4.3 Fuente de energía para la fotocatalisis . . . . .	19
2.5 Fotocatalizadores . . . . .	21

2.5.1	Métodos de deposición . . . . .	22
2.6	Perovskitas . . . . .	24
2.6.1	Estructura cristalina . . . . .	24
2.6.2	Propiedades Fotocatalíticas . . . . .	27
2.6.3	Investigaciones sobre reducción de CO <sub>2</sub> con perovskitas . . . . .	29
2.7	Microreactores . . . . .	30
2.8	Cromatografía de gases . . . . .	34
2.9	Cinética de reacción . . . . .	35
2.10	Simulación CFD . . . . .	36
2.10.1	Mallado computacional . . . . .	38
2.11	Optimización . . . . .	39
2.11.1	Algoritmo de optimización . . . . .	40
2.11.2	Algoritmo <i>simplex</i> de Nelder-Mead . . . . .	42
	<b>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>	<b>45</b>
3.1	Sistema global de reacción . . . . .	45
3.1.1	Sistema de humidificación . . . . .	45
3.1.2	Sistema de Fotocatálisis . . . . .	48
3.2	Síntesis de perovskitas . . . . .	51
3.2.1	Difracción de rayos X . . . . .	53
3.3	Inmovilización de fotocatalizadores . . . . .	53
3.3.1	Preparación de sustratos . . . . .	53
3.3.2	Métodos de inmovilización . . . . .	55
3.4	Diseño de experimentos para evaluación de condiciones de reacción . . . . .	57
3.5	Método de cuantificación de productos . . . . .	59
3.6	Modelado CFD . . . . .	61
3.6.1	Geometría . . . . .	61
3.6.2	Mallado computacional . . . . .	62
3.6.3	Materiales . . . . .	62
3.6.4	Modelos físicos . . . . .	63
3.6.5	Expresión cinética . . . . .	66

3.6.6	Condiciones de frontera y valores iniciales . . . . .	69
3.7	Función objetivo a optimizar . . . . .	70
3.7.1	Selección del algoritmo . . . . .	71
3.7.2	Búsqueda del mínimo . . . . .	72
<b>ANÁLISIS DE RESULTADOS</b>		<b>73</b>
4.1	Síntesis de perovskitas . . . . .	73
4.2	Difracción de rayos X . . . . .	73
4.3	Sistema de humidificación . . . . .	77
4.4	Reducción fotocatalítica . . . . .	81
4.5	Análisis del diseño de experimentos . . . . .	89
4.6	Propuesta de una cinética de reacción preliminar y simulación CFD . . . . .	97
4.6.1	Calidad de Malla . . . . .	97
4.6.2	Resultados de la simulación . . . . .	99
4.6.3	Resultados del algoritmo de optimización . . . . .	103
<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>		<b>105</b>
6.1	Conclusiones . . . . .	105
6.2	Recomendaciones . . . . .	106
<b>NOMENCLATURA</b>		<b>107</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>		<b>109</b>
<b>APÉNDICES</b>		<b>125</b>
9.1	DATOS EXPERIMENTALES . . . . .	125
9.2	RESULTADOS INTERMEDIOS . . . . .	127
9.3	MUESTRA DE CÁLCULO . . . . .	128
9.4	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL . . . . .	130
9.4.1	Deposición de perovskita sobre sustrato . . . . .	130
9.4.2	Preparación del sistema de reacción . . . . .	130
9.4.3	Humidificación del CO <sub>2</sub> . . . . .	131
9.4.4	Corrida experimental . . . . .	131

9.4.5	Cuantificación de la muestra . . . . .	132
-------	--	-----

<b>ANEXOS</b>		<b>133</b>
---------------	--	------------

1	Curva de calibración . . . . .	133
2	Cromatogramas . . . . .	133
3	Gráficas de análisis de residuos para el análisis estadístico ANOVA . .	134



## ÍNDICE DE CUADROS

<b>Cuadro 2.1</b>	Posibles productos de la reducción del dióxido de carbono (Hong <i>et al.</i> , 2013). . . . .	17
<b>Cuadro 2.2</b>	Influencia de la fase de reacción en la reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub> con H <sub>2</sub> O (Xie <i>et al.</i> , 2017). . . . .	19
<b>Cuadro 2.3</b>	Propiedades y aplicaciones de algunas perovskitas (Arul y Nithya, 2020). . . . .	30
<b>Cuadro 2.4</b>	Estudios sobre reducción de CO <sub>2</sub> , usando como medio agua (o vapor), con perovskitas. Adaptado Huang <i>et al.</i> (2020) y Hirogond <i>et al.</i> (2020). . . . .	31
<b>Cuadro 2.5</b>	Rango de valores de <i>skewness</i> (Ansys, 2019). . . . .	39
<b>Cuadro 3.1</b>	Niveles de los factores de estudio. . . . .	58
<b>Cuadro 3.2</b>	Matriz para el diseño de experimentos Taguchi. . . . .	59
<b>Cuadro 3.3</b>	Condiciones del método cromatográfico. . . . .	60
<b>Cuadro 3.4</b>	Condiciones de operación del detector FID . . . . .	60
<b>Cuadro 3.5</b>	Condiciones de operación del detector TCD . . . . .	60
<b>Cuadro 4.1</b>	Parámetros de celda para la perovskita Cs <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub> . . . . .	75
<b>Cuadro 4.2</b>	Parámetros de celda para la perovskita Cs <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> I <sub>9</sub> . . . . .	76
<b>Cuadro 4.3</b>	Humedificación del CO <sub>2</sub> . . . . .	79
<b>Cuadro 4.4</b>	Cálculo de concentración promedio de CO, a partir de la curva de cuantificación, para las dos réplicas. . . . .	90
<b>Cuadro 4.5</b>	Análisis de varianza de los factores de estudio. . . . .	92
<b>Cuadro 4.6</b>	Comparaciones en parejas para la prueba Tukey. . . . .	94
<b>Cuadro 4.7</b>	Resultados del rendimiento promedio para cada método de deposición. . . . .	96
<b>Cuadro 4.8</b>	Rendimientos de producción de CO reportados en la literatura. . . . .	96
<b>Cuadro 4.9</b>	Comparación de las concentraciones de CO obtenidas experimentalmente y por simulación. . . . .	103
<b>Cuadro 4.10</b>	Comparación de los parámetros cinéticos en la fotoreducción del CO <sub>2</sub> . . . . .	104

<b>Cuadro A.1</b>	Cantidad de perovskita sintetizada . . . . .	125
<b>Cuadro A.2</b>	Masa molar de cada perovskita . . . . .	125
<b>Cuadro A.3</b>	Medición del área para la señal de CO para los blancos. . . . .	125
<b>Cuadro A.4</b>	Medición del área CO para las corridas experimentales. . . . .	125
<b>Cuadro A.5</b>	Medición del área CO para las corridas experimentales, repetición. . . . .	126
<b>Cuadro A.6</b>	Valor promedio del área para la señal de CO . . . . .	126
<b>Cuadro A.7</b>	Medición del área de la señal de CO para la curva de calibración. . . . .	126
<b>Cuadro B.1</b>	Cálculo del rendimiento de producción de CO para las corridas experimentales . . . . .	127
<b>Cuadro B.2</b>	Resultados de las iteraciones para el valor de $k_a$ mediante el algoritmo de Nelder-Mead. . . . .	127
<b>Cuadro B.3</b>	Cantidad de masa para realizar una deposición de 250 $\mu\text{L}$ a las concentraciones deseadas. . . . .	128

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b>	Ciclo del Carbono (Orellana <i>et al.</i> , 2012). . . . .	6
<b>Figura 2.2</b>	Emisiones de gases de efecto invernadero por sector industrial. Adaptado de Ritchie (2020). . . . .	8
<b>Figura 2.3</b>	Principales emisores de gases de efecto invernadero, en términos totales (izquierda) y per capita (derecha)(PNUMA, 2019). . . . .	8
<b>Figura 2.4</b>	Pronóstico de la demanda de CO <sub>2</sub> de acuerdo al crecimiento año tras año. Adaptado de IEA (2019) . . . . .	9
<b>Figura 2.5</b>	Pasos del proceso de reacción fotocatalítica. R:especies químicas en reacciones reductoras. O:especies químicas en reacciones oxidativas. (I) absorción de luz, generación par electrón-hueco; (II) separación de cargas excitadas; (III) transferencia de electrones y huecos a la superficie de fotocatalizadores; (III') recombinación de electrones y huecos; (IV) utilización de cargas en la superficie para reacciones redox (Zhao <i>et al.</i> , 2017). . . . .	14
<b>Figura 2.6</b>	Evolución anual del número de publicaciones relacionadas con la reducción fotocatalítica de CO <sub>2</sub> y distribución por países de los investigadores involucrados. Adaptado de De la Peña <i>et al.</i> (2015). . . . .	15
<b>Figura 2.7</b>	Radiación del espectro Solar: Comparación del espectro extraterrestre estándar (amarillo), la emisión teórica de un cuerpo negro a 5250 °C (línea negra) y la radiación real que llega a la superficie de la Tierra al nivel del mar (Schreck y Niederberger, 2019). . . . .	20
<b>Figura 2.8</b>	Representación esquemática de la banda de conducción, potenciales de banda de valencia y las energías de banda prohibida de varios fotocatalizadores y potenciales REDOX relativos de los compuestos involucrados en la reducción de CO <sub>2</sub> a pH=7 (Nahar <i>et al.</i> , 2017). . . . .	22

<b>Figura 2.9</b>	Número y tendencia de artículos científicos publicados sobre perovskitas (Bresolin <i>et al.</i> , 2020). . . . .	25
<b>Figura 2.10</b>	(a) Celda unitaria de una perovskita $ABX_3$ , y (b) estructura cristalina de un compuesto simple de perovskita (Teh <i>et al.</i> , 2019). . . . .	26
<b>Figura 2.11</b>	Elementos de la Tabla periódica que tiene probabilidad de formar estructuras de perovskitas (Tao <i>et al.</i> , 2021). . . . .	27
<b>Figura 2.12</b>	Tipos de microreactores fotocatalíticos. (a) Sección transversal de un reactor microcapilar; (b) reactor de microcanal simple; (c) reactor de microcanales múltiples; y (d) microreactor planar (Wang y Zhang, 2017). . . . .	33
<b>Figura 2.13</b>	Elementos básicos de un cromatógrafo de gases (Shimadzu, 2020a). . . . .	35
<b>Figura 2.14</b>	Pasos generales para el modelado CFD. . . . .	37
<b>Figura 2.15</b>	Métodos geométricos utilizados en el algoritmo de Nelder-Mead (Gómez <i>et al.</i> , 2012). . . . .	42
<b>Figura 3.1</b>	Manta de calentamiento. . . . .	46
<b>Figura 3.2</b>	Sistema de humidificación del $CO_2$ . . . . .	47
<b>Figura 3.3</b>	Anemómetro para la medición de humedad. . . . .	48
<b>Figura 3.4</b>	Cuerpo del microreactor. . . . .	50
<b>Figura 3.5</b>	Pegamento para plásticos. . . . .	50
<b>Figura 3.6</b>	Sistema de fotocátalisis. . . . .	51
<b>Figura 3.7</b>	Máquina cortadora de vidrio. . . . .	53
<b>Figura 3.8</b>	Comparación de sustratos. . . . .	54
<b>Figura 3.9</b>	Equipo de baño ultrasonico Branson 5510 . . . . .	55
<b>Figura 3.10</b>	Cromatógrafo de gases <i>HP</i> . . . . .	60
<b>Figura 3.11</b>	Geometría de la simulación CFD. . . . .	61
<b>Figura 3.12</b>	Simplificación de la entrada del flujo al microreactor. . . . .	62
<b>Figura 3.13</b>	Organigrama del algoritmo de optimización Nelder-Mead (Zapatero <i>et al.</i> , 2019). . . . .	72

<b>Figura 4.1</b>	Perovskitas sintetizadas: (A) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ , (B) $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ y (C) $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ . . . . .	73
<b>Figura 4.2</b>	Difractogramas para la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ : A)Este trabajo; B)Tailor <i>et al.</i> (2021). . . . .	74
<b>Figura 4.3</b>	Difractograma para la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ : A)Este trabajo; B) El Ajjouri <i>et al.</i> (2019). . . . .	76
<b>Figura 4.4</b>	Difractograma para la perovskita $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ : A)Este trabajo; B)Ma <i>et al.</i> (2021). . . . .	77
<b>Figura 4.5</b>	Sistema de humidificación de dos balones. . . . .	78
<b>Figura 4.6</b>	Cromatograma de pruebas de blancos . . . . .	82
<b>Figura 4.7</b>	Cromatograma con CO como producto de reducción. . . . .	83
<b>Figura 4.8</b>	Gráfico de absorbancia vs longitud de onda de la perovskita $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ (Wei <i>et al.</i> , 2020). . . . .	86
<b>Figura 4.9</b>	Comparación y discrepancia en los valores de banda, respecto al electrodo normal de hidrogeno (NHE por sus siglas en inglés), para el catalizador $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ :(a) Sheng <i>et al.</i> (2020) y (b)Wu <i>et al.</i> (2021). . . . .	87
<b>Figura 4.10</b>	Gráfico de absorbancia vs longitud de onda para la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ Tailor <i>et al.</i> (2021). . . . .	88
<b>Figura 4.11</b>	Evolución de la banda prohibida conforme al cambio de Cl por I (Yao <i>et al.</i> , 2019) . . . . .	89
<b>Figura 4.12</b>	Gráfico de absorbancia vs longitud de onda para la perovskita $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ (Yao <i>et al.</i> , 2019). . . . .	90
<b>Figura 4.13</b>	Influencia del tipo de deposición, intensidad de la radiación y flujo en la relación señal/ruido. . . . .	91
<b>Figura 4.14</b>	Influencia del tipo de deposición, intensidad de la radiación y flujo en las medias de la concentración de CO. . . . .	92
<b>Figura 4.15</b>	Gráfica de interacción para la prueba Tukey. . . . .	94
<b>Figura 4.16</b>	Malla generada para la simulación. . . . .	98
<b>Figura 4.17</b>	Gráfica de relación de aspecto. . . . .	98
<b>Figura 4.18</b>	Gráfica de oblicuidad. . . . .	99

<b>Figura 4.19</b>	Perfil de velocidad en el microreactor. . . . .	100
<b>Figura 4.20</b>	Cambio en la fraccion másica de la especie CO <sub>2</sub> a lo largo del microreactor. . . . .	101
<b>Figura 4.21</b>	Distribución de la fracción másica de la especie CO al interior delmicroreactor. . . . .	102
<b>Anexo 1</b>	Curva de cuantificación para el monóxido de carbono. . . . .	133
<b>Anexo 2</b>	Cromatograma del gas patrón. . . . .	133
<b>Anexo 3</b>	Cromatograma del blanco con solo aire. . . . .	134
<b>Anexo 4</b>	Gráfica de probabilidad normal. . . . .	134
<b>Anexo 5</b>	Gráfica de varianza constante. . . . .	135
<b>Anexo 6</b>	Gráfica de distrubución aleatoria. . . . .	135



# INTRODUCCIÓN

Si bien la industrialización y el avance tecnológico son un gran impulsor de la economía global, muchas de las actividades atribuidas a esta mejora, han colaborado a la destrucción gradual de nuestro ecosistema, afectando la expectativa de vida de los seres humanos, el crecimiento y de desarrollo de animales y plantas, y contaminando aire, tierra y agua (Adekoya *et al.*, 2019).

Como consecuencia al crecimiento en la población mundial, así como, el alza en la industrialización, la demanda energética global se ha incrementado de forma dramática. Se estima que para el año 2040 esta se va a incrementar en un 28 %. Cerca del 80 % de la demanda energética global se suple con la quema de combustibles fósiles no renovables, tales como carbón, petróleo y gas natural (Shen *et al.*, 2020).

La alta dependencia de los combustibles fósiles acarrea dos problemáticas de gran importancia: el agotamiento de recursos energéticos limitados y el tremendo crecimiento de la emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera.

La comunidad científica todavía se debate sobre cuanto tiempo estarán disponibles los combustibles fósiles. En el año 2009 se estimó que el petróleo, carbón y gas natural se terminarán en 35, 107 y 37 años respectivamente. En los últimos años este valor no ha disminuido mucho, de hecho, la utilización de combustibles fósiles ha ido acompañada de mejoras tecnológicas en la explotación de gas esquisto, petróleo de esquisto, arenas petrolíferas e hidratos de carbono. Mas allá de la durabilidad de los combustibles fósiles, un punto crítico es la insostenibilidad intrínseca, ya que, su tasa de utilización es mucho más alta que su formación, debido en gran medida a la eficiencia, y aun más importante, menor coste en comparación con fuentes de energía alternativa (Olivo *et al.*, 2018).

Desde el punto de vista ambientalista, el coste de la quema de combustibles fósiles es muy alto, debido a que, mediante estos procesos se generan óxidos de nitrógeno y azufre, dióxido de carbono, hidrocarburos y partículas en suspensión que son perjudiciales tanto para el ser humano como para el ambiente (Olivo *et al.*, 2018). Gran parte del problema radica que el CO<sub>2</sub> es el principal gas de efecto invernadero,

cerca del 72 % de la totalidad de los gases de efecto invernadero emitidos es dióxido de carbono, por lo que, se considera como el principal culpable del calentamiento global (Ametta y Ametta, 2017). Las emisiones de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera aumenta año tras año, de acuerdo con Shen *et al.* (2020) desde la revolución industrial en 1750 el nivel atmosférico de  $\text{CO}_2$  ha aumentado rápidamente de 280 ppm en 1750 a 415 ppm en 2019, y según datos de Lingampalli *et al.* (2017) se predice que para el año 2100 los niveles de  $\text{CO}_2$  van a alcanzar un valor de 590 ppm, causando que la temperatura promedio global aumente en un 1.9 °C.

El continuo incremento de concentración de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera se ha convertido en el problema de mayor seriedad en materia ambiental, debido a la alarmante situación con el calentamiento global. Si bien, se han logrado hitos importantes, como el Acuerdo de París, donde 185 naciones se comprometieron a combatir el cambio climático, con inversiones hacia un futuro con bajas emisiones de forma sostenible, varios países todavía se centran en el uso de combustibles fósiles para la generación de energía, lo que no permite un progreso significativo (Adekoya *et al.*, 2019).

Ante esta creciente problemática se buscan soluciones para combatir esta situación. Actualmente existen tres enfoques dirigidos a la disminución de las concentraciones atmosféricas del  $\text{CO}_2$ , que incluye: (1) reducción directa de emisiones de  $\text{CO}_2$ ; (2) captura y almacenamiento, conocido como CCS por sus siglas en inglés (Carbon Capture and Storage); y (3) utilización y transformación del  $\text{CO}_2$ . Los primeros dos enfoques presentan ciertos inconvenientes, ya que, aun con los intentos por utilizar distintas fuentes de energía, la alta demanda energética hace que se siga siendo dependiente a los combustibles fósiles. Por otro lado, la estrategia CCS presenta dificultades como riesgo de fugas y un alto coste de compresión y transporte, lo que limita una implementación de mayor escala (Shen *et al.*, 2020).

La estrategia de utilización y transformación de  $\text{CO}_2$  en combustibles se ha vuelto muy atractiva, debido a que tiene el potencial de poder establecer un ciclo cerrado, aunque no del todo perfecto, de uso y recuperación de carbono (De la Peña *et al.*, 2015). Una de las vías de transformación es la reducción fotocatalítica de

CO<sub>2</sub> a combustibles orgánicos, de tal forma que, proporciona una solución a la crisis energética y ayuda a controlar la cantidad de dióxido de carbono en la atmósfera (Ametta y Ametta, 2017). Debido a esto, surge la importancia de establecer condiciones favorables para la obtención de mejores rendimientos de reacción.

### 1.1. Alcance del proyecto

El presente proyecto titulado evaluación del efecto de las condiciones de operación en la reducción fotocatalítica de dióxido de carbono en fase gaseosa utilizando perovskitas de bismuto en un microreactor, se encuentra en el marco de investigación de producción fotocatalítica de combustibles solares, misma línea en la que se han venido desarrollando investigaciones por la Escuela de Ingeniería Química, trabajando en conjunto con el Centro de Electroquímica y Energía Química (CELEQ).

Por lo anterior, este proyecto viene a continuar y contribuir en investigaciones de proyectos finales de graduación anteriores, como el trabajo realizado por Esquivel (2018) en donde se instrumentó y se puso en marcha un fotorreactor para la reducción de CO<sub>2</sub> en fase gaseosa. No obstante, no se obtuvo productos de reacción, utilizando dióxido de titanio y luz ultravioleta. Por su parte, en el proyecto efectuado por Santamaría (2019) se diseñó un microreactor para llevar el proceso fotocatalítico en fase acuosa, el proceso dio como resultado la obtención de monóxido de carbono como producto de reacción, utilizando perovskitas de haluro. Adicionalmente, se obtuvo una velocidad de reacción preliminar para el proceso en fase líquida. En cuanto al proyecto ejecutado por López (2020), se probó distintos métodos de deposición utilizando perovskitas de bismuto, de modo que, se determinó los tres mejores métodos, evaluando parámetros de homogeneidad y efecto de lavados y adhesión. Por último, en el trabajo llevado a cabo por Pessoa (2022) se evaluó distintas condiciones de reacción para la reducción fotocatalítica del CO<sub>2</sub> en fase líquida con perovskitas de bismuto, así como, la desactivación del catalizador.

El proyecto pretendió determinar, mediante un diseño de experimentos, las mejores condiciones de reacción para el proceso de reducción fotocatalítico de CO<sub>2</sub> en fase gaseosa en un microreactor, evaluando parámetros de flujo volumétrico, irradiación

y método de deposición. Adicionalmente, se buscó determinar una cinética de reacción preliminar, a partir de los datos generados experimentalmente, mediante un algoritmo de optimización.

Se planteó el uso de perovskitas de haluro por sus sobresalientes propiedades ópticas y electrónicas (Zhao *et al.*, 2017). Específicamente, las perovskitas de bismuto presentan las características de ser compuestos estables y tener una baja toxicidad, así como, el hecho de presentar diversas morfologías geométricas, bandas prohibidas en gran parte del espectro UV-visible, esto con la modificación de componentes, lo cual cambia la estructura cristalográfica, generando variedad de tamaños y dimensiones del cristal.

Se optó por el uso de un microreactor debido a las grandes ventajas que presentan, tales como, un mejor control de las condiciones de reacción, una mejor transferencia de calor y masa, menores tiempos de reacción, aparte de un uso eficaz de energía lumínica. Lo cual es de gran utilidad para el proceso fotocatalítico.

# MARCO TEÓRICO

## 2.1. El Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>)

El dióxido de carbono es una molécula triatómica estable y relativamente inerte, que existe como gas a presión y temperatura ambiente. La molécula de CO<sub>2</sub> exhibe una estructura lineal en donde el carbono está unido a cada átomo de oxígeno a través de un enlace sigma y pi formando dos enlaces C=O. Este compuesto es generado de forma natural a partir de diversas fuentes, como lo son los incendios forestales, erupciones volcánicas y por el proceso de respiración de los organismos vivos (Shaya *et al.*, 2018).

A pesar de que el dióxido de carbono se encuentra principalmente en estado gaseoso, también es posible obtenerlo en forma sólida y líquida. Para que se encuentre en estado sólido se debe estar a temperaturas inferiores a los -78°C. Mientras que el dióxido de carbono en estado líquido existe principalmente cuando este se disuelve en agua a altas temperaturas (Nuñez *et al.*, 2015).

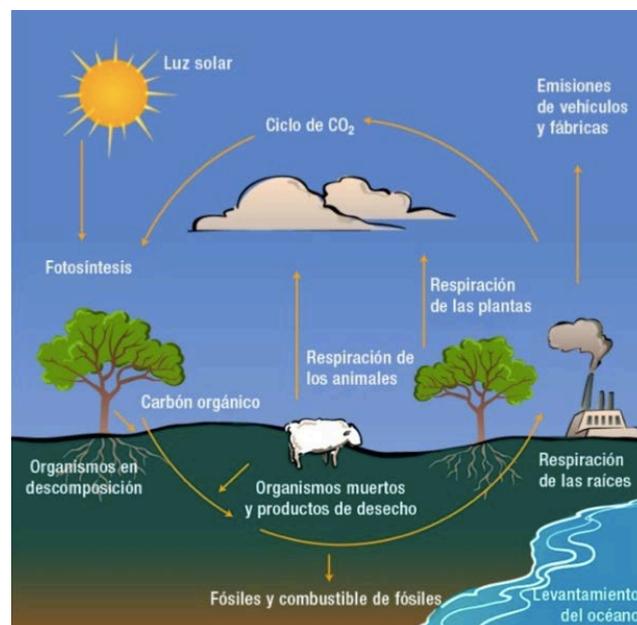
El dióxido de carbono es generalmente considerado como un compuesto químico de baja toxicidad, ya que, fisiológicamente no afecta a plantas ni animales, incluido el ser humano. No obstante, las cantidades de CO<sub>2</sub> liberadas anualmente a la atmósfera (cerca de 6000 millones de toneladas) si tienen un impacto negativo en el desarrollo de la vida humana, ya que, estas conducen a condiciones climáticas adversas y efectos contraproducentes en la salud (Adekoya *et al.*, 2019).

### 2.1.1. El ciclo del Carbono y el CO<sub>2</sub>

El carbono es un componente esencial en el sistema terrestre. Es fundamental para la existencia de la vida en la Tierra por su capacidad de combinarse con otros elementos importantes (oxígeno, nitrógeno, fósforo, hidrógeno, etc.) para formar moléculas que son vitales para el metabolismo celular y la reproducción. El carbono en forma de dióxido de carbono y metano ayuda a regular el clima de la Tierra al capturar el calor en la atmósfera. Esta captura de energía se conoce como efecto invernadero, de

modo que el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{CH}_4$ , junto con otros gases de efecto invernadero, mantienen el clima de la Tierra en un rango habitable (Bruhwiler *et al.*, 2018).

El ciclo de carbono corresponde al intercambio de carbono realizado entre océanos, la atmósfera, el suelo y el subsuelo, mediante procesos de orden químico, físico y biológico. El ciclo inicia con la fijación del dióxido de carbono atmosférico mediante la fotosíntesis, donde el dióxido de carbono y el agua reaccionan para formar carbohidratos, y a la vez, liberar oxígeno que va a la atmósfera. Parte de los carbohidratos se consumen directamente para suministrar energía a la planta, y el dióxido de carbono generado se libera a través de sus hojas o sus raíces. Otra parte es consumida por los animales que liberan dióxido de carbono en sus procesos metabólicos. Plantas y animales muertos, se descomponen en el suelo, en donde sus tejidos se oxidan, formando dióxido de carbono, el cual retorna a la atmósfera. A este ciclo se debe agregar las emisiones de dióxido de carbono generadas por la actividades humanas (Burbano, 2018). Este ciclo se puede observar en la Figura Figura 2.1.



**Figura 2.1.** Ciclo del Carbono (Orellana *et al.*, 2012).

Durante la mayor parte de la historia de la humanidad, el ciclo del carbono ha estado aproximadamente en equilibrio, donde la concentración de  $\text{CO}_2$  se ha mantenido en un valor cercano a las 280 ppm. Las actividades humanas, ya sean quema de

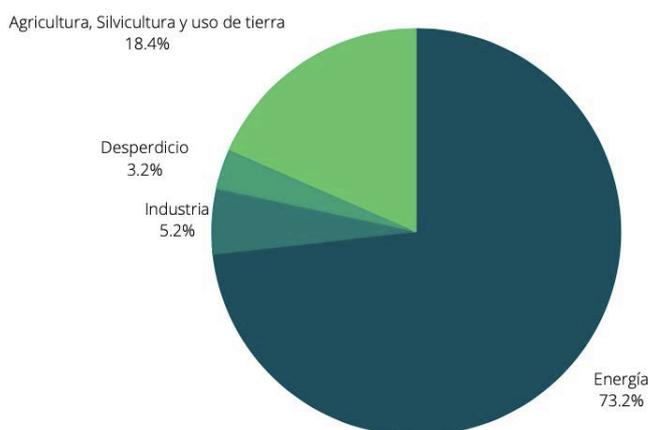
combustibles fósiles, deforestación y otras actividades de uso de tierra, han alterado significativamente el ciclo del carbono, lo que se evidencia en el cambio climático que sufre el planeta en los últimos años (Folger, 2009).

El dióxido de carbono no es reactivo en la atmósfera y tiene un tiempo de residencia relativamente largo. De acuerdo con Folger (2009) aproximadamente el 50 % de un pulso de CO<sub>2</sub> se eliminará en unos 30 años otros 30 % se eliminará en unos pocos siglos y el 20 % restante puede permanecer en la atmósfera durante miles de años. Por lo tanto, si las emisiones de este gas siguen en aumento, también lo harán sus concentraciones atmosféricas, y consecuentemente el forzamiento radiativo, el cual corresponde al grado en que la atmósfera atrapa la radiación solar, en donde un resultado probable es el continuo calentamiento del planeta.

### **2.1.2. Emisiones de CO<sub>2</sub>**

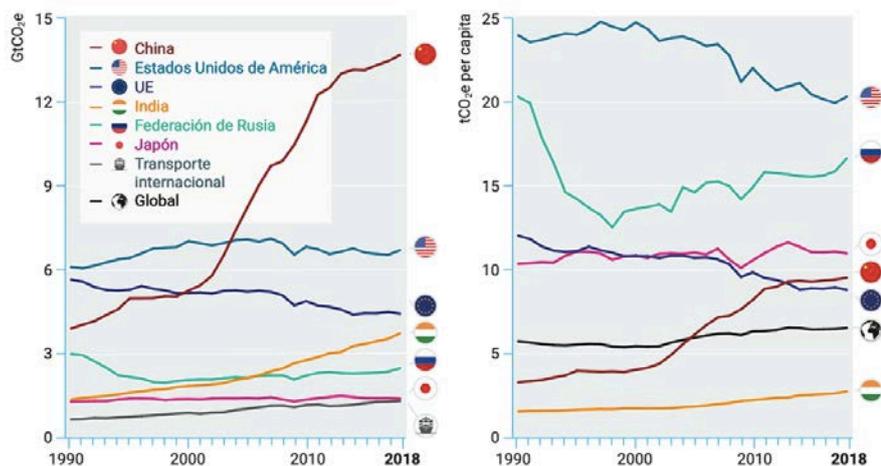
Incluso con las advertencias de expertos y campañas de concientización respecto al cambio climático, las emisiones de gases de efecto invernadero siguen en aumento. Durante la última década la emisión de estos gases ha aumentado a un ritmo de 1,5 % anual, durante el 2014 y 2016 se mantuvo relativamente estable. En el año 2019 solo las emisiones de CO<sub>2</sub> por combustibles fósiles, destinados a energía y procesos industriales, aumentaron un 2 % alcanzando un valor récord de 37,5 giga toneladas de dióxido de carbono equivalente. Lo más preocupante es que nada indica que las emisiones de gases de efecto invernadero vayan a alcanzar su máximo en los próximos años, y por cada año que no se frene este incremento será necesario implementar medidas más severas y rápidas (PNUMA, 2019).

Las emisiones por actividades humanas son las grandes responsables de la problemática ambiental actual. Se estima que las emisiones anualmente superan las 50 gigatoneladas de gases de efecto invernadero. Estas emisiones están referidas principalmente a 4 sectores industriales. El principal de ellos es la energía, que aporta casi tres cuartos de las emisiones, consta tanto de electricidad, calor y transporte. El otro sector con mayor significancia es el de agricultura, silvicultura y uso de la tierra (Ritchie, 2020). Lo anterior se representa en la Figura Figura 2.2.



**Figura 2.2.** Emisiones de gases de efecto invernadero por sector industrial. Adaptado de Ritchie (2020).

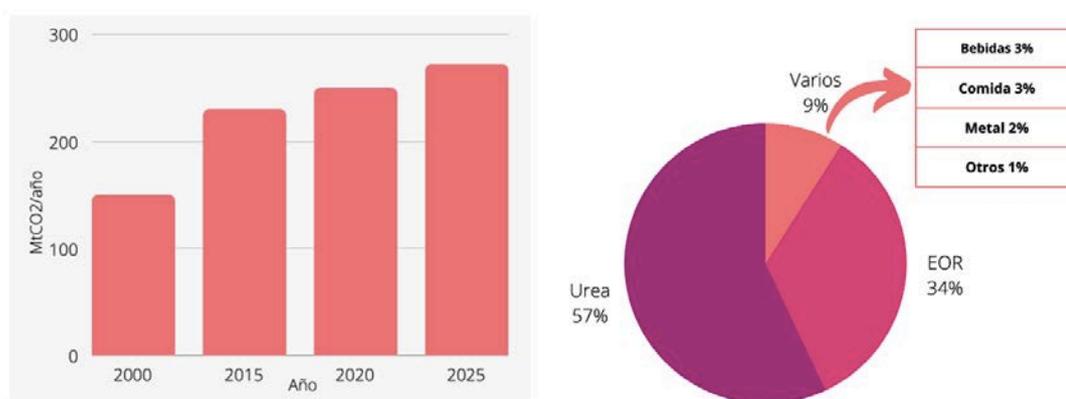
Si bien, los datos globales sobre emisiones aportan una perspectiva útil para conocer la tendencia de crecimiento, es imprescindible estudiar las pautas de los mayores emisores para generar una idea más clara de las tendencias subyacentes. Las clasificaciones van a variar al comparar las emisiones totales y per cápita (PNUMA, 2019), esto se evidencia en la Figura 2.3. A pesar de que naciones como Estados Unidos y la Unión Europea han tenido una pequeña disminución durante la última década, el crecimiento en emisiones en China, India y otros países en desarrollo, han dominado las tendencias de las emisiones mundiales durante los últimos 20 años (Peters *et al.*, 2019).



**Figura 2.3.** Principales emisores de gases de efecto invernadero, en términos totales (izquierda) y per cápita (derecha)(PNUMA, 2019).

### 2.1.3. Usos directos del CO<sub>2</sub>

El CO<sub>2</sub> también posee valor comercial en algunos productos y servicios. En la actualidad se utilizan alrededor de 230 millones de toneladas al año. El mayor consumidor es la industria de los fertilizantes, donde se utilizan 130 millones de toneladas por año en la fabricación de urea, seguida por la industria petrolera con un consumo de entre 70 y 80 millones de toneladas para la recuperación mejorada de petróleo (EOR). El CO<sub>2</sub> también es empleado en la industria alimenticia, ya que se utiliza en la producción de alimentos y bebidas. Adicionalmente, se utiliza en fabricación de metal, refrigeración, creación de extintores y en invernaderos para la estimulación del crecimiento de plantas. El mayor consumo de CO<sub>2</sub> se presenta en América del norte (más de dos tercios de la demanda mundial actual (33 %)), seguidamente de China (21 %) y Europa (16 %). Se pronostica que la demanda aumente de forma sostenida año tras año (IEA, 2019). Lo anterior se puede apreciar en la Figura 2.4.



**Figura 2.4.** Pronóstico de la demanda de CO<sub>2</sub> de acuerdo al crecimiento año tras año. Adaptado de IEA (2019)

Si bien en usos industriales se utilizan por encima de los 200 millones de toneladas anuales, las emisiones superan las 30 000 millones de toneladas anuales, por lo que el balance de emisiones generadas *vs* usos industriales está claramente desnivelado hacia la generación de emisiones. De modo que, con las políticas ambientales que se han venido realizando y las campañas de concientización y educación de preservación

de recursos, la captura y utilización del CO<sub>2</sub> será inevitable (Kanjilal *et al.*, 2020).

#### 2.1.4. Captura y almacenaje

Las tecnologías de captura de dióxido de carbono involucran procesos de producción para generar una corriente de CO<sub>2</sub> con una pureza relativamente alta, para un posterior transporte y almacenamiento de la misma. La mayoría de emisiones de CO<sub>2</sub> provienen por generación de energía y de actividades industriales, del volumen total del gas de combustión, solo del 4% al 14% es CO<sub>2</sub>. En principio, los gases de combustión se pueden almacenar mediante mediante compresión (se requiere presiones superiores a 10 MPa) pero es necesario bastante energía. De acuerdo con Shaya *et al.* (2018) existen tres métodos conocidos para captura de CO<sub>2</sub> en sistemas de combustión de combustibles fósiles:

- Captura posterior a la conversión: Para este proceso de captura se han desarrollado la absorción por sorbentes sólidos, la adsorción por oscilación de vacío, la absorción por disolventes y la separación criogénica. Sin embargo, todos estos métodos se siguen considerando energicamente demandantes.
- Captura previa a la conversión: Este método implica la captura de CO<sub>2</sub> producido por un paso intermedio en algunas conversiones, tal como sucede en la síntesis de amoníaco. Por lo general, se logra mediante la absorción con disolventes o procesos de adsorción. Esta captura también se ve afectada por la alta demanda energética.
- Captura de combustión de oxcombustible: Esta tecnología es únicamente empleada en conversiones de combustión que generan gases de combustión ricos en CO<sub>2</sub> pero libres de productos N<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>. Genera un gas de combustión mayoritariamente vapor de agua y CO<sub>2</sub>, lo que es relativamente fácil de separar mediante enfriamiento y compresión. Para este proceso la demanda energética es menor, no obstante, los costos aumentan en la proceso de combustión ya que se requiere oxígeno puro para evitar coproductos.

Una vez que se ha capturado el  $\text{CO}_2$  se puede comprimir y transportar a los destinos de almacenamiento, ya sea en el suelo (secuestro geológico), en el océano (todavía en fase de prueba) o en carbonatos minerales. En el almacenamiento geológico se inyecta a alta presión en rocas estables ricas en poros, que atrapan los fluidos naturales a una profundidad de entre 0,8 y 1 km y el almacenamiento se puede dar en estado líquido, gaseoso o en condiciones supercríticas, dependiendo de las características del reservorio. En contraste, la carbonación mineral implica la reacción directa o indirecta, entre el  $\text{CO}_2$  y un óxido metálico como el calcio y el magnesio, que se encuentran naturalmente como minerales de silicato. La ventaja de esta tecnología, es la producción de carbonatos estables que son adecuados para un largo periodo de almacenamiento que puede durar siglos sin fugas (Shaya *et al.*, 2018).

#### 2.1.5. Vías de transformación del $\text{CO}_2$

Existen varias rutas para transformar el  $\text{CO}_2$  en productos de valor comercial. Sin embargo, muchos de estos mecanismos todavía se encuentran periodo de estudio y desarrollo, en busca de encontrar una tecnología confiable que se pueda llevar a gran escala. Si bien existen enfoques novedosos, como la conversión con enzimas o bien más tradicionales como la hidrogenación de  $\text{CO}_2$ , la vía de conversión más estudiada, y a la cual se le han invertido mayores recursos, es la conversión catalítica, la cual incluye tecnologías como (Xing *et al.*, 2020):

- **Electrocatalisis:** Corresponde a una tecnología que convierte el  $\text{CO}_2$  en diversos productos, como CO, hidrocarburos, alcoholes, ésteres y ácidos carboxílicos, mediante el uso de un cátodo y un ánodo con disolventes acuosos o no acuosos. Este tipo de procesos se clasifican de acuerdo a la cantidad de electrones transferidos (2, 4, 6 u 8), y debido a la pequeña diferencia en la energía potencial termodinámica entre varias reacciones posibles, los productos obtenidos suelen ser una mezcla de compuestos de carbono.
- **Fotocatalisis:** Este método se consigue mediante el estudio de la fotosíntesis de las plantas. La esencia del proceso consiste en que los fotocatalizadores

generen pares electrón-agujero mediante irradiación lumínica y se promueva la reacción redox entre el  $\text{CO}_2$  y el  $\text{H}_2\text{O}$  para generar hidrocarburos.

- **Catálisis con plasma:** Cuando la temperatura de otras partículas, como iones y moléculas de gas en plasma, es mucho mas baja que la energía de los electrones, es denominado plasma no térmico, lo cual ocurre en presencia de electrones de alta energía y es causado por la colisión inelástica de estos electrones y las moléculas de gas  $\text{CO}_2$  bajo la acción de un campo eléctrico. De modo que, electrones de alta energía en plasma de baja temperatura pueden disociar moléculas de  $\text{CO}_2$  y convertirlas en  $\text{CO}$  y  $\text{O}_2$ .
- **Catálisis térmica:** Este proceso comúnmente es conocido como metanación de  $\text{CO}_2$ , la cual corresponde a una reacción altamente exotérmica entre  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}_2$  para formar  $\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , a una temperatura entre 150 y 500 °C y un intervalo de presión entre 0,1 y 10 MPa y con un catalizador metálico. No obstante, este proceso presenta problemas de selectividad, alta demanda energética y deterioro rápido del catalizador.

Cabe destacar que la mayor diferencia entre la fotocatalisis y electrocatalisis radica en la fuente de electrones, ya que, en el primero, se obtienen al irradiar luz a un semiconductor, y en el segundo, se consiguen utilizando corriente. Una de las principales ventajas del proceso fotocatalítico es el uso directo de fotones, en comparación a la conversión inicial en electricidad (Zhu, 2019).

## 2.2. Fotocatalisis

La fotocatalisis es un fenómeno polifacético el cual puede ser utilizado en diversas aplicaciones, donde resaltan: degradación de contaminantes, síntesis orgánica, producción de  $\text{H}_2$ , reducción de  $\text{CO}_2$ , fijación de  $\text{N}_2$ , aplicaciones antimicrobianas y conversión de biomasa. El término de fotocatalisis está referido al uso de un material semiconductor (fotocatalizador) que al ser irradiado por energía lumínica, altera la velocidad de reacción de una reacción química (Ametta *et al.*, 2018).

Las reacciones fotocatalíticas comúnmente pueden clasificarse en dos grupos apartir del estado físico de los reactivos (Tahir *et al.*, 2020):

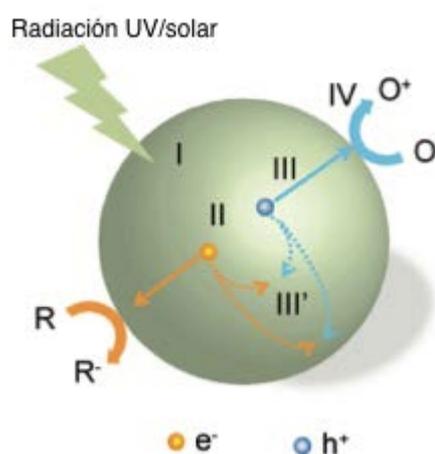
- **Fotocatálisis heterogénea:** En este tipo de fotocatalisis el catalizador se encuentra en una fase distinta a los reactivos. Materiales semiconductores, en especial el dióxido de titanio es el más utilizado. La fotocatalisis heterogénea posee grandes ventajas. Estabilidad química en un medio líquido, baja toxicidad y la no selectividad de la actividad catalítica son las principales ventajas de la fotocatalisis heterogénea sobre la fotocatalisis homogénea.
- **Fotocatálisis homogénea:** Consiste en el conjunto de catalizadores moleculares solubles incluyendo un sistema de absorción de luz (fotosensibilizador), sitios catalíticos para el proceso de oxidación y reducción todo en un mismo estado. Los complejos de metales de transición son fotocatalizadores comunes, debido a que, muestran una estabilidad y un intervalo de banda electrónico adecuados para realizar una fotocatalisis homogénea.

### 2.2.1. Mecanismo de Fotocatálisis

El proceso se inicia con la transición de un electrón desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, solo ocurre si la energía de la luz irradiada es igual o mayor que diferencia de energía existente entre la banda de valencia y la banda de conducción. Una vez efectuada la transición, se genera un agujero en la banda de valencia y se agrega un electrón a la banda de conducción. Aun si esta transición puede ocurrir en muchos materiales, el par agujero-electrón va a ser afectado por las atracciones electrostáticas mutuas, las cuales van a ser inversamente proporcionales a la constante dieléctrica del sólido, por lo cual, sólidos con una constante dieléctrica alta permitirá al par alcanzar la superficie antes de que se recombinen. Luego, en la superficie, el agujero y el electrón van a reaccionar con, un donante de electrones o una especie aceptora de electrones, lo cual desencadenara en la oxidación y reducción de las moléculas absorbidas en la superficie (Rose, 2015).

De acuerdo con Zhao *et al.* (2017) este tipo de procesos pueden ser descritos por

cuatro pasos determinantes: (I) Absorción de la luz para generar los pares agujero-electrón; (II) Separación de cargas excitadas; (III) Transferencia de los electrones y huecos a la superficie del catalizador; y (IV) Utilización de las cargas en la superficie para las reacciones de oxidación y reducción (REDOX). Las cargas fotogeneradas en la superficie tienen el potencial de promover diferentes reacciones REDOX, los detalles de cuál va a ser, dependen de las propiedades donadoras oceptoras de las especies absorbidas en la superficie. Este proceso se representa en la Figura 2.5.

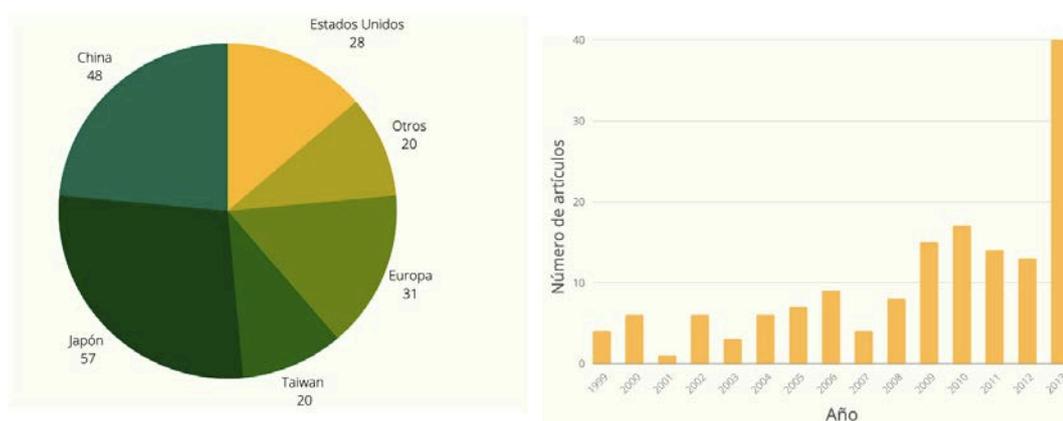


**Figura 2.5.** Pasos del proceso de reacción fotocatalítica. R:especies químicas en reacciones reductoras. O:especies químicas en reacciones oxidativas. (I) absorción de luz, generación par electrón-hueco; (II) separación de cargas excitadas; (III) transferencia de electrones y huecos a la superficie de fotocatalizadores; (III') recombinación de electrones y huecos; (IV) utilización de cargas en la superficie para reacciones redox (Zhao *et al.*, 2017).

### 2.3. Reducción del $CO_2$

La conversión del dióxido de carbono a productos de valor agregado, como combustibles, ha tomado especial relevancia en proyectos de investigación, ya que, con el desarrollo de una tecnología capaz de lograr esto de manera eficiente se podría solventar dos problemáticas distintas, pero que están íntimamente relacionadas: contaminación ambiental y crisis energética (Zhao *et al.*, 2017).

Este proceso de reducción ha generado tendencia en las investigaciones sobre generación de energía y procesos de catálisis. Países como Estados Unidos y Japón han incorporado programas de investigación específicos referidos a esta temática (De la Peña *et al.*, 2015). En la Figura Figura 2.6 se muestra como el número de investigaciones, sobre el proceso de fotocatalisis del CO<sub>2</sub>, ha aumentado en los últimos años.



**Figura 2.6.** Evolución anual del número de publicaciones relacionadas con la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> y distribución por países de los investigadores involucrados. Adaptado de De la Peña *et al.* (2015).

De forma alternativa, para reducir las altas concentraciones, se han realizado grandes esfuerzos para desarrollar técnicas de captura y almacenamiento de carbono más eficientes, que fijen el CO<sub>2</sub> atmosférico y lo almacenen bajo tierra en un estado supercrítico, no obstante, este tipo de técnicas tienen la desventaja de consumir mucha energía, no ser renovables y no tener una aplicabilidad a gran escala (Wu *et al.*, 2017).

### 2.3.1. La dificultad de la reducción del CO<sub>2</sub>

Desde el punto de vista químico, el CO<sub>2</sub> es el producto final de oxidación del carbono y es un compuesto termodinámicamente estable ( $\Delta G^{\circ} = -400$  kJ/mol). Consiste en dos dobles enlaces C=O, en donde cada uno de ellos tiene una energía de disociación de 750 kJ/mol la cual es bastante más alta que los enlaces C-C, C-O y C-H, con valores de 336 kJ/mol, 327 kJ/mol y 441 kJ/mol respectivamente. Con lo anterior,

se evidencia primeramente que la reducción es un proceso no espontáneo, por lo cual, sin un catalizador y energía de entrada, la reducción no va a ocurrir, además que es un proceso relativamente más complejo en comparación con la reducción de muchos compuestos orgánicos (Wang *et al.*, 2019a). En adición, el carbono se encuentra en su estado de oxidación más alto en  $\text{CO}_2$  y la reducción del mismo puede conducir a una gran variedad de productos con diferentes estados de oxidación del carbono, que van desde el monóxido de carbono, metano hasta hidrocarburos superiores en estado gaseoso, así como, compuestos oxigenados en fase líquida como metanol y ácido fórmico (Chang *et al.*, 2016).

Otro de los retos que presenta el proceso de reducción fotocatalítica del  $\text{CO}_2$ , es la selectividad hacia los productos, ya que entran en competencia múltiples reacciones dependiendo de las cargas fotogeneradas en la superficie del catalizador. Adicionalmente, si no se emplea un catalizador con una banda prohibida adecuada, para la irradiación operacional seleccionada, se va a dar el fenómeno de recombinación de los pares electrón-agujero (Zhao *et al.*, 2017).

## 2.4. Reducción Fotocatalítica del $\text{CO}_2$

La fotocatalisis del  $\text{CO}_2$  ofrece grandes ventajas en términos de condiciones de operación, ya que, se puede llevar a cabo el proceso a temperatura y presión atmosféricas, no obstante, se tienen otro tipo de retos como baja eficiencia, deficiencia en la absorción de luz y fotocorrosión. Los bajos rendimientos son comúnmente asociados a una alta recombinación de las cargas, brechas de banda inapropiadas y una transferencia lenta de electrones, mientras que, la deficiencia de absorción de luz esta relacionada con la brechas de banda mas amplias que hace que solo la luz UV tenga la suficiente energía para supera la brecha de banda prohibida (Kovaçıç *et al.*, 2015).

En términos generales, se ha determinado que en el proceso de reducción fotocatalítica del  $\text{CO}_2$  hay tres etapas críticas: (i) que los fotones incidentes tengan energía igual o superior a la energía de la banda prohibida del fotocatalizador se absorban para generar pares electrón-agujero; (ii) que los electrones y agujeros fotogenerados migren de forma independiente a la superficie de la partícula del fotocatalizador;

(iii) que los electrones fotogenerados reduzcan el  $\text{CO}_2$  a combustibles y de forma análoga los agujeros oxiden el  $\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{O}_2$ . Los dos primeros pasos son los mismos que en la separación solar del agua, no obstante, la mayor diferencia entre estos dos procesos es la reacción superficial de los electrones fotogenerados en la reducción de  $\text{CO}_2$ . La reducción de protones a menudo entra en competencia con la reducción de  $\text{CO}_2$ , especialmente en presencia de  $\text{H}_2\text{O}$  (Chang *et al.*, 2016).

#### 2.4.1. Productos en la reducción fotocatalítica de $\text{CO}_2$

La reducción fotocatalítica del  $\text{CO}_2$ , al involucrar procesos donde interactúan varios electrones, puede conducir a una gran variedad de productos, ya sean en estado gaseoso o líquido (Hong *et al.*, 2013). En el Cuadro Cuadro 2.1 se muestran algunas de las reacciones que pueden darse en el proceso de reducción.

**Cuadro 2.1.** Posibles productos de la reducción del dióxido de carbono (Hong *et al.*, 2013).

Producto	Reacción química	Potencial de reducción ( $E^\circ$ )
Oxígeno	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	0.82
Ácido fórmico	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0.61
Formaldehído	$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.48
Metanol	$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0.38
Metano	$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8e^- \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-0.24
Etileno	$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12e^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$	-0.34
Etanol	$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12e^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.33
Etano	$2\text{CO}_2 + 14\text{H}^+ + 14e^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$	-0.27
Acetaldehído	$2\text{CO}_2 + 10\text{H}^+ + 10e^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.36
Hidrógeno	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	-0.42
Monóxido de carbono	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.53

Como se puede observar en el Cuadro Cuadro 2.1 se pueden obtener productos con un átomo de carbono (C1) como moléculas con dos átomos de carbono (C2). La clave para obtener productos C2 es estabilizar los radicales o intermediarios C1. De forma adicional, el  $\text{H}_2\text{O}$  es un donante de protones esencial en este proceso, no obstante, la posible reacción de evolución de  $\text{H}_2$ , conocida como HER por sus siglas

en inglés (Hydrogen Evolution Reaction), de la reducción fotocatalítica directa de  $\text{H}_2\text{O}$ , entra en competencia. Por lo anterior, la inhibición de la tasa de HER se debe considerar en las reacciones fotocatalíticas de reducción de  $\text{CO}_2$  (Fu *et al.*, 2019).

#### 2.4.2. Fotocatálisis en fase líquida y gaseosa

Desde los primeros informes sobre la reducción fotocatalítica del  $\text{CO}_2$ , se han explorado varios sistemas para realizar este proceso fotocatalítico. De forma general, han sido agrupados en: sistemas fotocatalíticos gas-sólido y el otro corresponde al sistema líquido-sólido. A nivel de laboratorio predominan los sistemas líquidos, ya que, regularmente en procesos fotocatalíticos presentan una mejor eficiencia (Lin *et al.*, 2018).

Los sistemas líquidos-sólidos han sido ampliamente desarrollados. Donde el agua se utiliza como reactivo. Estos tipos de sistemas han sido investigados debido a su gran disponibilidad, bajo costo económico y que son amigables con el medio ambiente. No obstante, el agua como disolvente para esta reacción presenta la negativa de tener una baja solubilidad, lo que dificulta la posibilidad que el  $\text{CO}_2$  interactúe con el catalizador en el medio de reacción. Ante esta situación, se han explorado otras opciones como el uso de disolventes orgánicos (metanol, isopropanol, acetonitrilo), lo cual mejora la solubilidad y de forma consecuente la foto-actividad. Sin embargo, afecta negativamente la sostenibilidad económica y ambiental del proceso (Olivo *et al.*, 2017).

Debido a estos motivos, se han empleado sistemas gas-sólido, ya que, presenta ventajas como la posibilidad de ajustar la relación  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  y también de efectuar la reacción con un exceso de  $\text{CO}_2$ , de modo que se mejora la adsorción de  $\text{CO}_2$  en la superficie catalítica (Olivo *et al.*, 2017).

En investigaciones como la efectuada por Tahir y Amin (2015) se muestra que la productividad de la relación de reactivos, así como la selectividad de producto hacia el metano se vio maximizada con una relación de 1,5  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  molar, valor que está por encima de la relación estequiométrica (0,5). De acuerdo con Nahar *et al.* (2017), el sistema gas-sólido es más favorable para la reducción de  $\text{CO}_2$  en presencia

de H<sub>2</sub>O ya que la microestructura de los fotocatalizadores y la proporción de CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O en la reacción en fase gaseosa influye en la fotoactividad y la selectividad. Un ejemplo de lo mencionado anteriormente se puede evidenciar en el trabajo efectuado por Xie *et al.* (2017), donde se utiliza dos distintos fotocatalizadores bajo las mismas condiciones operacionales, únicamente variando el tipo de sistema, obteniendo, una mayor selectividad y una mayor tasa de formación de CO y CH<sub>4</sub>, esto se puede apreciar en el Cuadro Cuadro 2.2.

**Cuadro 2.2.** Influencia de la fase de reacción en la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> con H<sub>2</sub>O (Xie *et al.*, 2017).

Sistema	Catalizador	Tasa de formación ( $\mu\text{molg}^{-1}\text{h}^{-1}$ )		
		CO	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>
Gas-Sólido	<i>TiO</i> <sub>2</sub>	1,2	0,38	2,1
Líquido-Sólido	<i>TiO</i> <sub>2</sub>	0,80	0,11	5,3
Gas-Sólido	<i>Pt - TiO</i> <sub>2</sub>	1,1	5,2	33
Líquido-Sólido	<i>Pt - TiO</i> <sub>2</sub>	0,76	1,4	55

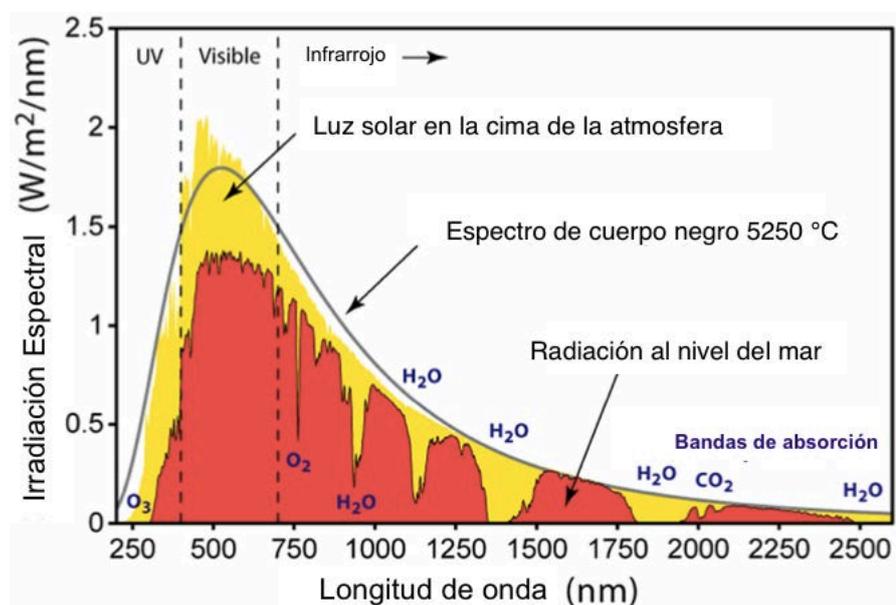
### 2.4.3. Fuente de energía para la fotocatalisis

La intensidad lumínica, así como, el tipo de irradiación son de los parámetros más influyentes en la reducción fotocatalítica del CO<sub>2</sub>. Por lo cual, para estimular la reacción es necesario un contacto efectivo, particularmente a nivel microscópico, entre la luz y el catalizador. La mayoría de fotocatalizadores funcionan de manera eficiente en el rango de irradiación ultravioleta (UV), por lo que, solo aprovechan un rango limitado del espectro solar (Ali *et al.*, 2019).

La enorme cantidad de energía generada por la fusión nuclear en en el Sol se irradia a la Tierra en forma de luz y calor, lo cual se conoce como energía solar. Fuera de la atmósfera cada metro cuadrado de superficie esférica recibe una media de 342 W de radiación solar al año. Si bien un 30 % de la radiación se refleja inmediatamente al espacio, la luz y el calor absorbidos por la Tierra siguen siendo muy impresionantes (Meng *et al.*, 2020). A pesar de que la irradiación en la superficie terrestre varía ampliamente, dependiendo de la latitud, la temporada (mes, día, hora), y efectos atmosféricos (reflexión, absorción y dispersión), la magnitud de la constante solar

$1353 \pm 21 \text{ Wm}^{-2}$  proporciona de forma clara la cantidad de energía solar que esta fácilmente disponible (De la Peña *et al.*, 2015).

El Sol irradia energía solar mediante ondas electromagnéticas en un rango de longitud de onda conocido como espectro solar (290-2500 nm). Este espectro se puede dividir en tres secciones: ultravioleta (UV), luz visible y luz infrarroja (ver Figura 2.7). El rango de UV va de 290 a 380 nm, lo cual es solo un 5% del espectro solar; mientras que el rango de luz visible es de 380 a 780 nm y el de luz infrarroja es de 780 a 2500 nm (Meng *et al.*, 2020). La energía del fotón requerida para la fotoexcitación depende de la banda prohibida del fotocatalizador, en donde la mayoría tienen una banda prohibida más amplia que 3.2 eV y absorben principalmente luz ultravioleta (UV). Por lo cual, los fotones con energías menores a las energías de la banda prohibida de los fotocatalizadores, no se aprovechan en la reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  (Gao *et al.*, 2020).



**Figura 2.7.** Radiación del espectro Solar: Comparación del espectro extraterrestre estándar (amarillo), la emisión teórica de un cuerpo negro a  $5250^\circ\text{C}$  (línea negra) y la radiación real que llega a la superficie de la Tierra al nivel del mar (Schreck y Niederberger, 2019).

Con el objetivo final de utilizar la luz solar plenamente como fuente de energía para la fotocatalisis, el punto crítico se basa en ampliar la utilización del espectro solar. Ante este desafío se han explorado gran cantidad de estrategias, que se pueden

dividir principalmente en dos categorías: (1) modificaciones al dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y (2) desarrollo de materiales nuevos con propiedades fotocatalíticas, con una banda prohibida estrecha y sensibles a la luz visible (Meng *et al.*, 2020).

## 2.5. Fotocatalizadores

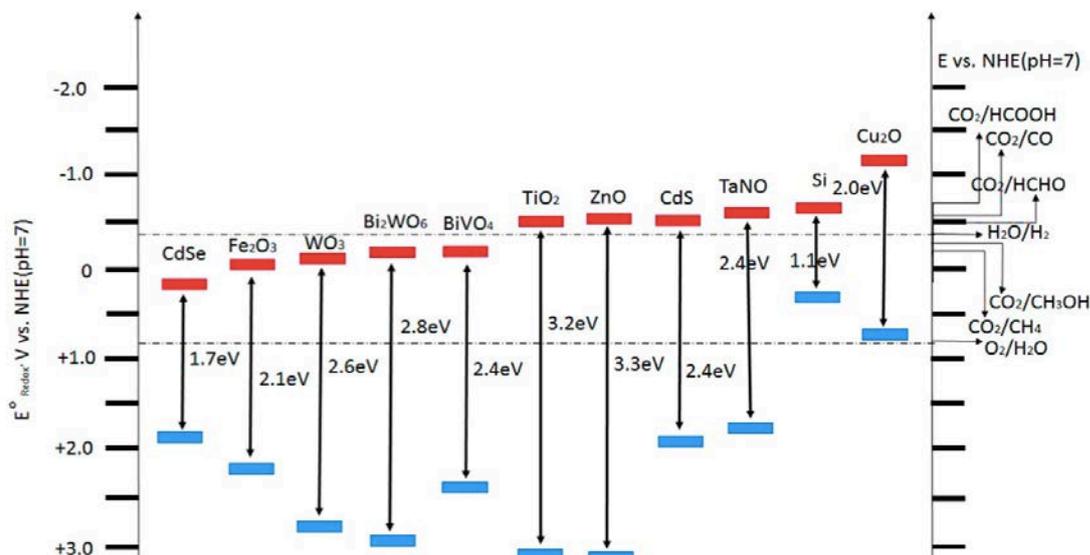
El tipo de material del fotocatalizador en la reducción fotocatalítica del  $\text{CO}_2$  es un factor crítico, ya que, influye de manera importante en varios detalles claves del proceso. Algunos de estos son: la ruta de reacción, el tipo de luz que absorbería y se utilizaría en el proceso, los productos probables que se pueden obtener, y en última instancia la eficiencia y rendimiento del proceso. Por lo cual, la elección del material fotocatalizador es crucial y ha sido foco de investigación en este campo temático (Adekoya *et al.*, 2019).

Acorde con Tahir *et al.* (2020) un buen fotocatalizador debe ser no tóxico, estable, altamente fotoactivo y económico. Por su parte Adekoya *et al.* (2019), menciona que para el diseño de un material fotocatalítico con óptima eficiencia y efectividad se debe tomar en cuenta un intervalo de banda adecuado, que se ajuste a la región de luz irradiada en el espectro solar e inhibición de la recombinación de agujero-electrón. Además, se debe considerar parámetros como: tamaño de partícula, área superficial y dispersión o deposición del fotocatalizador.

Entre varios fotocatalizadores, el  $\text{TiO}_2$  es uno de los materiales más conocidos y altamente utilizados en este tipo de procesos fotocatalíticos. Esto se debe en gran medida a su alta eficiencia oxidativa, alta estabilidad química, baja toxicidad y bajo costo. Sin embargo, aun con todos los avances que se han logrado durante las últimas tres décadas, quedan problemas sin resolver. En primer lugar, la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  sigue siendo baja, principalmente, por dos razones: (1) velocidad de reacción lenta debido a la rápida recombinación de los pares agujero-electrón generados y (2) utilización deficiente de energía solar debido a la banda de prohibida que limita la absorción de la radiación solar. En segundo lugar, la mayoría de los experimentos fotocatalíticos sobre la reducción de dióxido de carbono reportados en la literatura se realizan en fase líquida, y se caracterizan por un largo tiempo de

radiación UV, lo que dificulta el entendimiento y control del mecanismo de reacción (Shtyka *et al.*, 2020).

Por lo anterior, se han realizado grandes esfuerzos en la implementación de varias estrategias, como la preparación de semiconductores, con diferentes estructuras o morfologías cristalinas, la adición de metales nobles o metales de acuñación al semiconductor. Otra de las propuestas es la preparación de nanocompuestos basados en semiconductores para aumentar la actividad fotocatalítica. No obstante, también se ha informado que la mayoría de estas son capaces de mejorar la reducción fotocatalítica de  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{H}_2$  (Xie *et al.*, 2017). En la Figura 2.8 se puede observar varios fotocatalizadores con sus bandas de prohibidas y posibles productos.



**Figura 2.8.** Representación esquemática de la banda de conducción, potenciales de banda de valencia y las energías de banda prohibida de varios fotocatalizadores y potenciales REDOX relativos de los compuestos involucrados en la reducción de  $\text{CO}_2$  a pH=7 (Nahar *et al.*, 2017).

### 2.5.1. Métodos de deposición

El proceso de una deposición de una película fina implica el proceso de trabajar sobre la superficie de un sustrato. El material es añadido en forma de capas delgadas, que pueden ser capas estructurales o como espaciadores que luego se eliminarán. Las técnicas de deposición se dividen en dos grandes grupos, dependiendo si su proceso

primario es químico o físico. En deposiciones químicas, la película es depositada mediante la reacción química entre el sustrato caliente y gases inertes. En cuanto a la deposición física, el material de interés, ya sea gaseoso, líquido o sólido, se libera y se mueve físicamente a la superficie del sustrato. La decisión de cual técnica de deposición utilizar radica en aspectos como estructura del sustrato, temperatura de operación, tasa de deposición y fuente (Singh *et al.*, 2013).

En el caso específico de deposición de perovskitas, se utilizan gran diversidad de técnicas, esto debido al amplio uso de estos materiales en la elaboración de celdas solares. Algunas de las técnicas mas comúnmente utilizadas son (Yang *et al.*, 2021):

- Spin coating: Este es un método ampliamente utilizado para la deposición de películas de perovskitas en laboratorio. Usualmente, una pequeña cantidad de la solución precursora es aplicada en el centro del sustrato. Posteriormente, el sustrato se hace girar a una alta velocidad con el propósito de esparcir el material por fuerza centrífuga. El solvente en el precursor es por lo general volátil, por lo que se evapora de forma simultanea durante la alta velocidad de rotación. De modo que sobre el sustrato se obtiene una película seca de catalizador.
- Drop Casting: Este es un método simple en el cual se transfiere una disolución de perovskita sobre la superficie del sustrato, seguido de un proceso de calentamiento para remover el solvente. El grosor de la película es controlado por la cantidad de sólido presente en la disolución. La tensión superficial entre la disolución de perovskita y la superficie del sustrato, la viscosidad de la disolución y la temperatura de calentamiento, van a tener un impacto significativo en la calidad y uniformidad de la película.
- Blade coating: Este proceso consiste en una cuchilla afilada, colocada en cierta posición sobre el sustrato, y la solución de recubrimiento que se coloca en frente de la cuchilla, la cual, se mueve a una velocidad lineal a través del sustrato para formar una capa húmeda de perovskita. En general, el grosor de la capa húmeda debe ser aproximadamente la mitad de la distancia entre el sustrato

y la cuchilla.

- **Spray Coating:** Este es un método de aspersión, el cual consiste en un tanque de presión para la disolución de perovskita y una boquilla de aspersión impulsada por aire. En resumen, las gotas ultrafinas de la disolución se rocían desde la boquilla a la superficie del sustrato. Después de un proceso de secado y recocido, se obtiene la película de perovskita.

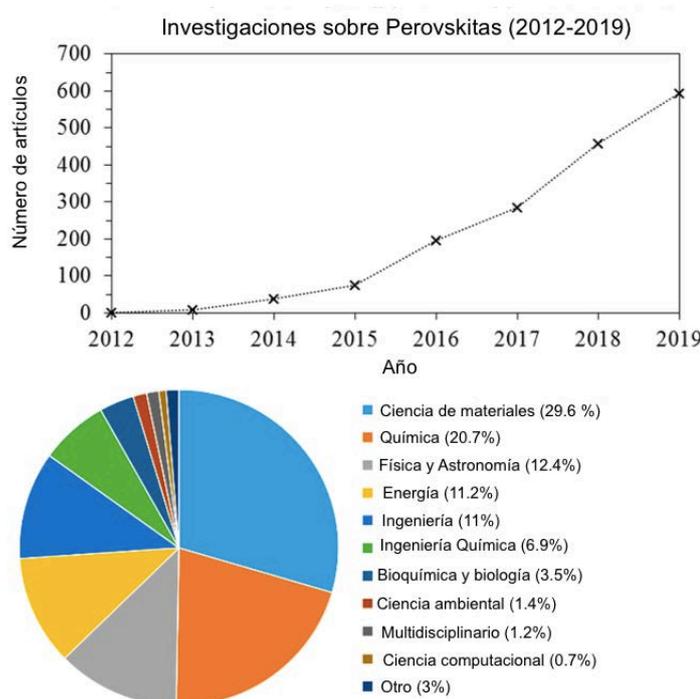
## 2.6. Perovskitas

El primer material denominado como perovskita fue el mineral titanato de calcio ( $\text{CaTiO}_3$ ) descubierto por el geólogo Gustav Rose en 1839 en los Montes Urales. Fue nombrado como perovskita en reconocimiento a Lev Alexevich von Perovski, un mineralogo ruso. No obstante, el término perovskita representa cualquier compuesto que siga la fórmula  $\text{ABX}_3$ . La corteza terrestre contiene varios tipos de perovskitas, las más abundantes  $\text{MgSiO}_3$  y  $\text{FeSiO}_3$  (Atta *et al.*, 2016).

En la actualidad, las perovskitas han ganado especial atención en diferentes campos de investigación debido a las diversas propiedades que pueden presentar. En primera instancia, estos materiales fueron investigados por sus llamativas propiedades ópticas, así como, por sus interesantes efectos cuánticos, no obstante, en los últimos 20 años estos materiales han experimentado un gran desarrollo, especialmente en el campo fotovoltaico, también con un notable aumento de interés en aplicaciones relacionadas con el uso de luz visible (Bresolin *et al.*, 2020). Esto se puede apreciar en la Figura 2.9, donde el aumento de artículos publicados es evidente.

### 2.6.1. Estructura cristalina

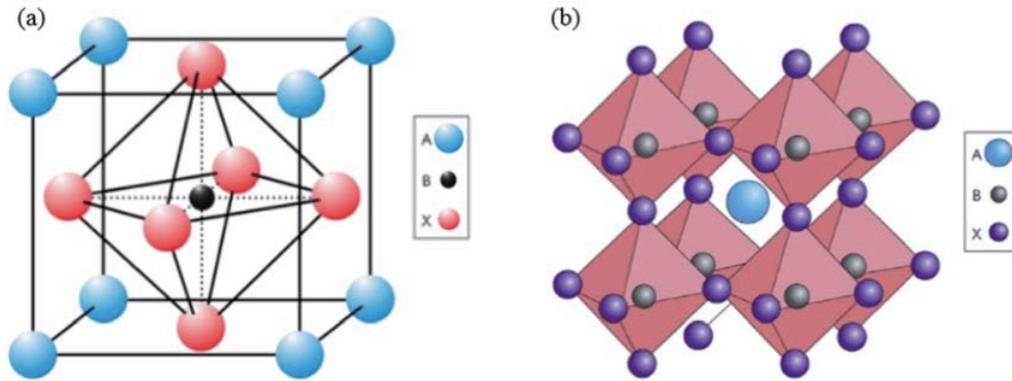
Este tipo de compuestos químicos corresponden a estructuras cúbicas de tipo  $\text{ABX}_3$ , en donde A, B y X representan diferentes elementos químicos en una proporción 1:1:3. En el caso de A y B corresponden a cationes metálicos, donde el catión A es de mayor tamaño que el catión B, y los átomos de X son aniones no metálicos (Salas, 2018). En esta fórmula química A puede ser orgánico u inorgánico, como metilamonio



**Figura 2.9.** Número y tendencia de artículos científicos publicados sobre perovskitas (Bresolin *et al.*, 2020).

( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ) como catión orgánico y metales alcalinos (Na, K), alcalinotérreos (Sr, Ca, Ba), lantánidos o metales de tierras raras (La, Sm, Pr) como catión inorgánico. El catión B representa un ion metálico divalente, como lo son los metales de transición. Para X se sustituyen con elementos de la familia de los haluros (Dandia *et al.*, 2020). El catión B y el anión X forman un octaedro  $\text{BX}_6$ , donde los cationes A ocupan los 12 espacios vacíos coordinados dentro de la estructura para equilibrar las cargas del todo el sistema (ver Figura Figura 2.10). Una estructura ideal de perovskita es cúbica e inflexible desde una perspectiva cristalográfica (Teh *et al.*, 2019).

En términos generales, el catión A seleccionado es responsable de la orientación de la celda dentro de la estructura, y su manipulación puede influir a una transición beneficiosa de las propiedades optoelectrónicas. El tamaño del catión A afecta de forma adversa la simetría de la estructura, causando distorsión en los enlaces B-X, lo cual está relacionado con las propiedades electrónicas (Bresolin *et al.*, 2020). La distorsión de estos enlaces B-X provoca una inclinación en los octaedros  $\text{BX}_6$ , una modificación de la estructura, reduciendo su simetría, lo cual, puede conducir a



**Figura 2.10.** (a) Celda unitaria de una perovskita  $ABX_3$ , y (b) estructura cristalina de un compuesto simple de perovskita (Teh *et al.*, 2019).

estructuras tetragonales u ortogonales, que son las variantes no cúbicas más comunes (Bertolotti *et al.*, 2017).

La estabilidad de la estructura cúbica va a estar determinada por lo tamaños relativos de los iones, y esta se puede predecir mediante el uso del factor de tolerancia de Goldschmidt ( $\tau$ ). Puede ser calculado mediante la Ecuación 1. Una estructura es considerada estable, cuando el valor del factor de tolerancia está entre 0,8 y 1. Adicionalmente, se puede estimar la estabilidad del octaedro  $BX_6$ , calculando el factor octaédrico ( $\mu$ ), el cual se obtiene mediante la relación matemática de la Ecuación 2, donde el valor de este factor debe ser mayor a 0,41 (Huynh *et al.*, 2019),

$$\tau = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1)$$

$$\mu = \frac{r_B}{r_X} \quad (2)$$

dónde,

$\tau$  : Factor de tolerancia de Goldschmidt, *adim*

$\mu$  : Factor octaédrico, *adim*

$r_A$ : Radio iónico de  $A$ , pm

$r_B$ : Radio iónico de  $B$ , pm

$r_X$ : Radio iónico de  $X$ , pm

Las perovskitas pueden adquirir otra estructura cuando los cationes que ocupan los sitios A y B, de una perovskita simple, se sustituyen por una combinación de otros cationes para formar perovskitas complejas (Mailadil, 2008). Específicamente, esta configuración se le conoce como perovskita doble donde adquiere una estructura de la forma  $AA'B_2X_6$  o  $A_2BB'X_6$  (Bartel *et al.*, 2018). Teóricamente, la mayoría de los elementos de la tabla periódica pueden remplazar los sitios A y B para formar perovskitas (ver Figura Figura 2.11), sin embargo, no todos los compuestos con estequiometría  $ABX_3$  son estructuras de perovskitas. En este punto es donde entra factor de tolerancia de Goldschmidt y el factor octaédrico, los cuales sirven como criterios para definir estructuras de perovskitas (Tao *et al.*, 2021).

Li		Be										B					C					N					O					F				
Na	Mg									Al	Si	P	S	Cl																						
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br																				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I																				
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At																				
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																					
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																					

**Figura 2.11.** Elementos de la Tabla periódica que tiene probabilidad de formar estructuras de perovskitas (Tao *et al.*, 2021).

## 2.6.2. Propiedades Fotocatalíticas

Las perovskitas han mostrado una gran actividad catalítica y una alta estabilidad química, por lo cual, han sido estudiadas en diversas reacciones fotocatalíticas. La estabilidad de la estructura ha permitido la preparación de compuestos a partir de elementos con valencias inusuales o un alto grado de deficiencia de oxígeno (Atta *et*

*al.*, 2016).

Acorde con lo expuesto por Jena *et al.* (2019), los factores de mayor importancia que respaldan el rendimiento catalítico potencialmente superior de las perovskitas incluyen los siguientes: (1) un alto coeficiente de absorción óptica con espacios de banda ajustables; (2) una longitud de difusión de portadores de carga larga y una tasa de recombinación suprimida, lo cual, mejora la vida útil de los portadores de carga; y (3) una transferencia de carga equilibrada, especialmente adecuada para reacciones redox. Bresolin *et al.* (2020) expone con mayor detalle las propiedades fotocatalíticas de las perovskitas.

- Rango extendido de absorción óptica: Se ha descubierto que la absorción de luz es mejor en perovskitas en comparación con los semiconductores tradicionales. En general, las perovskitas tienen una banda prohibida directa que abarca todo el espectro visible, de modo que los portadores de carga se pueden generar de manera eficiente con baja energía. Entre las propiedades avanzadas de estos materiales se encuentra la modificación de la banda prohibida. En el trabajo expuesto por Protesescu *et al.* (2015) la longitud de onda de emisión de  $\text{CsPbX}_3$  puede cambiar de 410 nm a 512 nm, y luego hasta 685 nm cambiando X por Cl, Br y I, respectivamente.
- Generación directa de portadores de carga: En las perovskitas se han registrado aumentos en la separación y extracción de portadores fotogenerados junto con una disminución de la recombinación de los portadores de carga. Por lo cual, en la mayoría de aplicaciones con luz solar, las perovskitas pueden actuar tanto como un generador de carga o como un medio de transporte. No obstante, al igual que las otras propiedades, el rendimiento va variar enormemente dependiendo de factores como la estructura cristalina, morfología a nanoescala y la arquitectura jerárquica del final.
- Propiedades de transporte del portador de carga ambipolar y equilibrado de largo alcance: Estudios como la espectroscopía de absorción transitoria realizadas en perovskitas, han demostrado la eficacia en la dinámica del portador

de carga en términos de absorción de fotones, relación vibratoria y generación y separación de los pares electrón-agujero. Entre las propiedades de valor se encuentran longitudes de difusión electrón-agujero equilibradas y largas, alta movilidad y vida útil del portador de carga y dinámica de transferencia interfacial beneficiosa. Además, se ha comprobado que ciertas perovskitas poseen una capacidad de transporte de portadores de carga ambipolar, lo que permite asegurar propiedades fotocatalíticas sobresalientes.

- Tolerancia puntual a defectos y centros de recombinación reducida: La presencia de defectos puntuales en un fotocatalizador puede afectar sus propiedades estructurales, electrónicas y ópticas, por lo que, se puede utilizar a favor para mejorar el rendimiento. Muchas de las propiedades de las perovskitas se obtienen por defectos beneficiosos (vacancia, impurezas y presencia de átomos intersticiales) en la estructura cristalina. Esto conduce a disminuciones en el valor de banda prohibida, mejorando la absorción de luz en rango visible y dando una mayor actividad fotocatalítica y reduciendo la recombinación durante el proceso de fotocátalisis.

Las propiedades catalíticas de estos materiales solo son un porcentaje de las diversas cualidades que pueden adoptar, ya que, también cuentan con propiedades ferromagnéticas, piezoeléctricas, superconductoras, eléctricas y en uso de electrodos (Atta *et al.*, 2016). En el Cuadro Cuadro 2.3 se muestran algunas perovskitas junto con su propiedad predominante asociada.

### 2.6.3. Investigaciones sobre reducción de CO<sub>2</sub> con perovskitas

Distintos tipos de perovskitas han sido investigadas como fotocatalizadores en la reducción de CO<sub>2</sub>, mostrando resultados alentadores, en el Cuadro Cuadro 2.4 se hace un resumen de algunos estudios realizados recientemente.

Hay muchos más estudios sobre reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub>, como los realizados por Hou *et al.* (2017) y Guo *et al.* (2019), sin embargo, en estos estudios utilizan como medio el acetil acetato, por mencionar un ejemplo. Por lo tanto, las investigaciones

**Cuadro 2.3.** Propiedades y aplicaciones de algunas perovskitas (Arul y Nithya, 2020).

Perovskita	Propiedad de referencia	Ejemplo de aplicación
BaTiO <sub>3</sub>	Ferroelectricidad	Capacitores multicapas en dispositivos electrónicos
Pb(Zr,Ti)O <sub>3</sub>	Piezoelectricidad	Transductores piezoeléctricos
LiNbO <sub>3</sub>	Efectos electro-óptico	Interruptores ópticos
BaZrO <sub>3</sub>	Constante dieléctrica alta y bajas pérdidas en la región de microondas	Resonadores dieléctricos en dispositivos de comunicación
KNbO <sub>3</sub>	propiedades ópticas no lineales	Generadores armónicos secundarios en láser
BaRuO <sub>3</sub>	Resistividad eléctrica	Resistores de capa delgada
LaCrO <sub>3</sub>	Conductividad electrónica mixta y estabilidad bajo condiciones redox	Material de interconexión de celdas de combustible
PbTiO <sub>3</sub>	Alto índice de refracción	Pinturas
CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> PbI <sub>3</sub>	Actividad fotoquímica	Matriz fotoactiva para semiconductores utilizados en células solares

mostradas en el Cuadro Cuadro 2.4 se consideran de mayor importancia al demostrar la posibilidad de realizar este proceso utilizando como medio agua, ya sea en estado líquido o gaseoso.

## 2.7. Microreactores

Los microreactores pueden proporcionar ventajas significativas, tanto en la investigación, al proveer experimentación de alto rendimiento, como en el procesamiento, al suministrar condiciones de reacción que de otro modo serían difícil de lograr o mantener (Keiski *et al.*, 2011).

La tecnología de microreactores ha encontrado un creciente uso en la síntesis y fabricación de productos químicos. Los microreactores corresponden a dispositivos

**Cuadro 2.4.** Estudios sobre reducción de CO<sub>2</sub>, usando como medio agua (o vapor), con perovskitas. Adaptado Huang *et al.* (2020) y Hirogond *et al.* (2020).

Catalizador	Tipo de luz	Producto ( $\mu$ mol/g/h)		Referencia
		CO	CH <sub>4</sub>	
CsPbBr <sub>3</sub> / Cs <sub>4</sub> PbBr <sub>6</sub>	Lámpara Xe de 300 W	11,95	-	Mu <i>et al.</i> (2019)
CsPbBr <sub>3</sub> /ZIF	Lámpara Xe de 100 W	0,77	3,51	Kong <i>et al.</i> (2018)
CsPbBr <sub>3</sub>	Lámpara Xe de 150 W	0,85	6,29	Jiang <i>et al.</i> (2019)
Cs <sub>2</sub> SnI <sub>6</sub> / SnS <sub>2</sub>	Luz visible 150 mW/cm <sup>2</sup>	-	6,09	Wang <i>et al.</i> (2019b)
Cs <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> I <sub>9</sub>	Lámpara UV (80,4 $\mu$ W/cm <sup>2</sup> )	7,76	1,49	Bhosale <i>et al.</i> (2019)
CsPbBr <sub>3</sub> /Pd	Lámpara Xe de 150 W	4,21	3,47	Xu <i>et al.</i> (2018)

desarrollados, de tal forma que, sus dimensiones se encuentran en el rango submilimétrico y se puedan efectuar transformaciones químicas. Los sistemas están diseñados con el propósito de aprovechar los fenómenos de microflujos, los cuales mejoran los procesos de transferencia de masa y calor debido a las altas relaciones área-volumen (Fernandes *et al.*, 2016).

Este tipo de reactores han venido a ser una herramienta de gran valor para químicos e ingenieros, debido a las grandes ventajas que provee, tales como (Dimian *et al.*, 2014):

- Típicamente trabaja con operación continua, lo que permite el procesamiento posterior intermediarios inestables con mejor selectividad, y evita demoras en el procesamiento de lotes y variación de lote a lote.
- Tiempo de reacción pequeños, que ofrece la posibilidad de aislar especies intermedias valiosas en reacciones de tipos consecutivas.
- Los microreactores están particularmente adaptados para llevar a cabo difíciles procesos de síntesis orgánica que involucran reactivos peligrosos y tóxicos.

- Estos dispositivos tienen altos coeficientes de transferencia de calor, en el rango de 1 a 500 MW/m<sup>3</sup>K, de modo que, pueden remover el calor de manera mucho más eficiente que los recipientes clásicos, debido a la alta relación área-volumen. El calentamiento y el enfriamiento son mucho más rápidos, lo que permite una mayor variedad de temperaturas de operación.
- La presurización de materiales suele ser más fácil que en los reactores discontinuos tradicionales, de forma que, es posible realizar reacciones a velocidades más altas elevando la temperatura más allá del punto de ebullición del disolvente y mejora la disolución de gases dentro de la corriente de flujo de líquido.

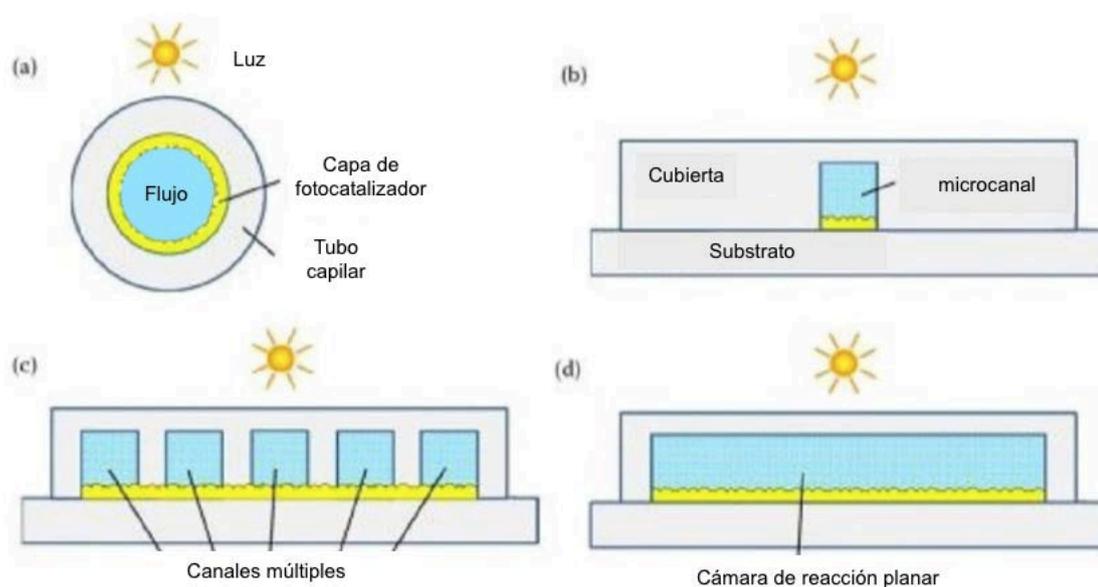
No obstante, este tipo de reactores también cuenta con una serie de desventajas asociadas a sus dimensiones, tales como: mala tolerancia de partículas, que conduce a obstrucciones, corrosión, tiempos de residencia menores, flujo pulsante y problemas de escalamiento a otros tipos de reactores (Dimian *et al.*, 2014).

Los microreactores se pueden fabricar de una gran variedad de materiales, tales como metales, polímeros, vidrio, cerámica y semiconductores, de modo que, la selección del material va a depender en gran medida de la aplicación deseada (Frank, 2008). Suryawanshi *et al.* (2018) menciona ventajas y desventajas dependiendo de material, las cuales se muestran a continuación:

- Silicio: Presenta como ventajas ser un material bien caracterizado y económico. Además, permite fabricaciones de alta precisión. No obstante, su fabricación es costosa y requiere de sala blanca.
- Vidrio: Permite la visualización del proceso y soporta altas presiones, así como un posible flujo electrosmótico. Sin embargo su relación de aspecto estructural es baja.
- Polímeros: Son materiales de bajo costo con propiedades ajustables y varias técnicas de fabricación, además de la posibilidad de ser desechables. Como desventaja se presenta su compatibilidad química y estabilidad térmica.

- Metales: Son materiales duraderos con una fabricación bien establecida. No obstante, puede presentar una caída de presión variable.

Los microreactores se pueden clasificar de diversas maneras, ya sea, por el tipo de flujo, por diseño, durabilidad, tipo de fases, por aplicación, por material, entre otros (Gojun *et al.*, 2019). A pesar de todas las posibles variaciones que se efectuar en el diseño de un microreactor, Wang y Zhang (2017) clasifica los microreactores de acuerdo a su diseño en cuatro grupos: capilar, de canal simple, de canales múltiples y planar optafluidico (ver Figura Figura 2.12). En procesos fotocatalíticos, los microreactores han llamado la atención debido que es considerado una opción más amigable con el ambiente, ya que, se reducen considerablemente las cantidades de reactivo requerido, el tiempo de reacción , así como, la cantidad de subproducto y el consumo de energía se ve minimizado. Todos estos aspectos también se reflejan en el aspecto económico, debido a que las cantidades de materiales para optimizar las condiciones de reacción se disminuyen en gran medida, lo cual reduce los desechos (Rashmi *et al.*, 2019).



**Figura 2.12.** Tipos de microreactores fotocatalíticos. (a) Sección transversal de un reactor microcapilar; (b) reactor de microcanal simple; (c) reactor de microcanales múltiples; y (d) microreactor planar (Wang y Zhang, 2017).

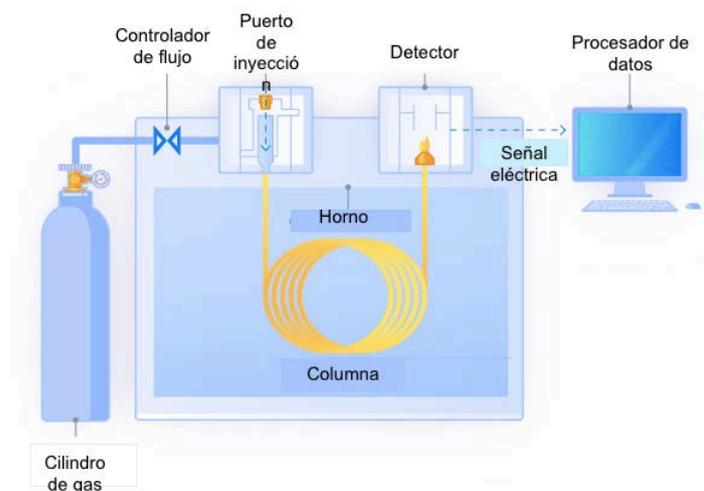
Las características más llamativas de un microfotoreactor son: (i) longitudes de tra-

vectoria óptica muy cortas que permiten una iluminación extensa y homogénea de la mezcla de reacción, (ii) elusión/ minimización de reacciones secundarias indeseables o reacciones de seguimiento ajustando el tiempo de residencia y (iii) uso eficaz de la energía lumínica, lo que ahorra energía (Fukuyama *et al.*, 2008).

## 2.8. Cromatografía de gases

Este método analítico es ampliamente utilizado para separar y analizar compuestos gaseosos y volátiles (Kaur y Sharma, 2018). Este método de cuantificación, tal como se muestra en la Figura 2.13, consiste en cinco elementos: Un controlador de flujo, puerto de inyección, una columna (fase estacionaria), un horno y detectores, los cuales están conectados a un procesador de datos. La muestra que se inyecta fluye a través de la fase estacionaria junto con un gas de arrastre, los cuales interaccionan de forma diferente con la columna dependiendo de las propiedades fisicoquímicas de cada compuesto. La interacción se va a traducir en el tiempo que cada sustancia permanece en el sistema cromatográfico, por lo cual, no importa si la muestra inyectada es una mezcla de componentes, ya que, cada uno de ellos va a tener un tiempo de salida distinto del sistema. A la salida de la columna se conecta un detector, de modo que, al salir una sustancia distinta al gas de arrastre, el detector lo convierte en una señal eléctrica la cual se amplifica y se envía al procesador de datos (Shimadzu, 2020a).

En los análisis cromatográficos se pueden utilizar dos tipos de detectores: detectores universales o los selectivos de alta sensibilidad. Los del primer tipo, pueden analizar un amplio rango de compuestos, mientras que los de alta sensibilidad solo son capaces de detectar tipos de compuestos específicos (Shimadzu, 2020a). Entre los detectores universales, sobresalen el detector de ionización de llama o FID, por sus siglas en inglés (Flame Ionization Detector), el detector de conductividad térmica o TCD, por sus siglas en inglés (Thermal Conductivity Detector) y el detector de masas o MS, por sus siglas en inglés (Mass Spectrometer). El FID es el detector comúnmente utilizado por su capacidad de detectar compuestos con carbono, por lo que, sirve para identificar gran cantidad de compuestos orgánicos. Mientras que el TCD, es



**Figura 2.13.** Elementos básicos de un cromatógrafo de gases (Shimadzu, 2020a).

utilizado para la detección de gases inorgánicos y para los compuestos a los cuales el FID no es sensible (Shimadzu, 2020b).

Como resultado del análisis, se produce un cromatograma, el cual es una representación gráfica de la respuesta del detector a un tiempo determinado. El área bajo los picos generados se pueden relacionar con una curva de calibración, de modo que, se pueda calcular la concentración del analito.

## 2.9. Cinética de reacción

La cinética química, en términos generales, es la descripción de la velocidad en la que ocurre una reacción química, de modo que es la velocidad a la cual los reactivos se transforman en productos. Para que esto ocurra, las moléculas de los reactivos deben colisionar. De esta forma las concentraciones altas de una sustancia tienen más probabilidad de colisionar que las concentraciones bajas. Es por esto que la velocidad de reacción debe ser una función de las concentraciones de las sustancias que reaccionan. La expresión matemática de esta función es conocido como "Ley de velocidad" (Vallero, 2010).

La importancia de obtener la expresión cinética, radica en conocer tanto la velocidad de reacción, los factores que la afectan, y puede aportar una idea sobre los

mecanismos de reacción. Además, es fundamental para poder controlar una reacción, así como, dirigirla hacia los productos deseados. Al probar e identificar cómo las variables afectan la velocidad de reacción, es posible optimizar los productos de valor y reducir subproductos indeseados (METTLER TOLEDO, 2019).

Como se ha mencionado, una estimación confiable de los parámetros cinéticos es una de las tareas de mayor importancia en la ingeniería de las reacciones químicas. No obstante solo en pocas ocasiones, como en el caso de las reacciones homogéneas en fase gaseosa, es posible determinar las constantes cinéticas *a priori* exclusivamente a partir de cálculos teóricos. En la mayoría de casos se requiere un extenso trabajo experimental, particularmente, cuando hay presencia de un catalizador heterogéneo en donde variaciones pequeñas de la composición química y la estructura física del catalizador pueden cambiar la cinética de reacción. A partir de la información generada experimentalmente, se efectúa un análisis de regresión no lineal para determinar los valores de los parámetros cinéticos (Salmi *et al.*, 2020). Con el avance tecnológico, se han experimentado nuevas formas de estimar los parámetros cinéticos. Una de ellas es mediante simulación computacional, complementándolo con un algoritmo de optimización (Hu *et al.*, 2018).

## 2.10. Simulación CFD

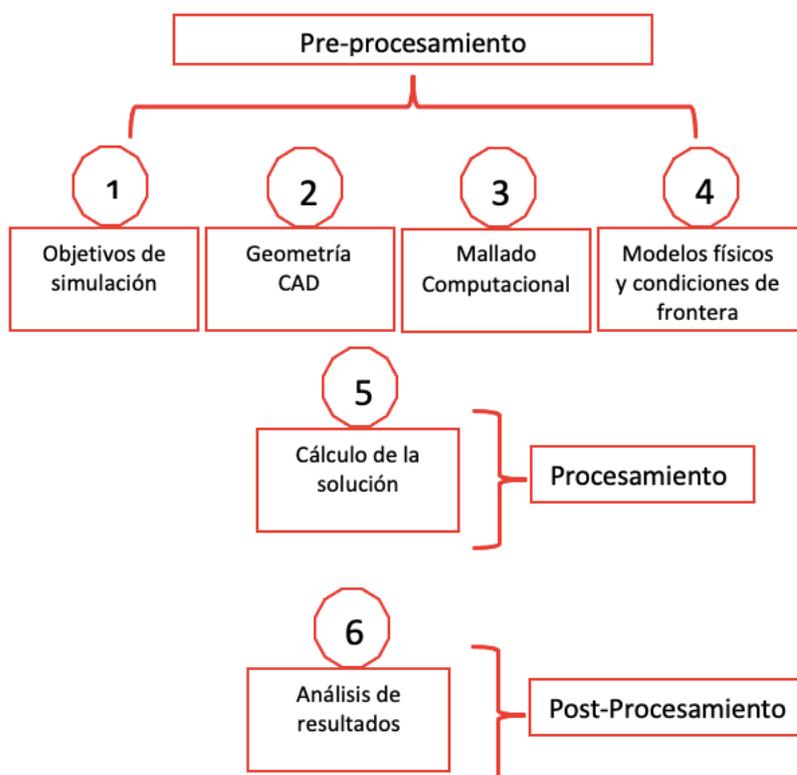
La dinámica de fluidos computacional o CFD, por sus siglas en inglés (Computational Fluid Dynamics), corresponde al análisis de sistemas que involucran flujo de fluidos, transferencia de calor y fenómenos asociados, como reacciones químicas, por medio de simulación computacional. Es una técnica poderosa y con una amplia gama de áreas de aplicación. Algunos ejemplos son (Versteeg y Malalasekera, 2007):

- Aerodinámica de aviones y vehículos.
- Plantas de energía.
- Ingeniería de procesos químicos.
- Hidrología y oceanografía

- Metereología

Entra las grandes ventajas que presenta esta herramienta se puede mencionar el costo económico ya que, desde una perspectiva general, realizar una CFD es más económico que efectuar experimentos (Jamshed, 2015). Adicionalmente, la simulación computacional permite una percepción profunda de los diseños. Hay fenómenos que se pueden presenciar mediante el modelado CFD que sería imposible de visualizar mediante algún otro medio (Raman *et al.*, 2018). Existen diversos software para realizar modelados CFD y su selección depende del criterio del diseñador. Inclusive, existen estudios que comparan el rendimiento de varios software. Esto se puede revisar en los estudios efectuados por Novkovic *et al.* (2016), Welahettige y Vaagsaether (2016) y Yu *et al.* (2020).

Para llevar a cabo las simulaciones es necesario seguir un orden de desarrollo. De acuerdo con ESSS (2016) para llevar a cabo un modelado CFD se debe seguir 6 pasos generales, estos se pueden observar en la Figura Figura 2.14.



**Figura 2.14.** Pasos generales para el modelado CFD.

### 2.10.1. Mallado computacional

El proceso de mallado corresponde al proceso en el cual el espacio geométrico continuo de un objeto, es dividido en un gran número de formas, conocidas como celdas, para definir correctamente la forma física del mismo. Generar una malla de alta calidad es de suma importancia para obtener soluciones confiables y garantizar estabilidad numérica (Lintermann, 2021).

El tipo de mallado va a depender del software utilizado. Por ejemplo, Ansys puede utilizar mallas compuestas por celdas triangulares o cuadriláteras, o bien, una combinación de las dos, para geometrías en dos dimensiones. Para geometrías con tres dimensiones, utiliza celdas tetraédricas, hexaédricas, poliédricas, piramidales o en cuña, o en su defecto, una combinación de estas. La elección del tipo de mallado va a depender de la aplicación. Hay tres aspectos a tomar en consideración (Ansys, 2009):

- Tiempo de configuración (*setup time*): Utilizar mallas estructuradas en bloques (elementos cuadriláteros o hexaédricos) es recomendado para geometrías relativamente simples. Para el caso de geometrías complejas, se aconseja mallas estructuradas en elementos triangulares o tetraédricas. Si se usa el tipo de mallas en bloques en geometrías complejas, se puede tener la problemática de una duración alta en la resolución de la simulación.
- Gasto computacional: Cuando la geometría es compleja o el rango de escalas de la longitud de flujo es grande, se puede crear una malla triangular/tetraédrica con muchas menos celdas que con una malla en bloques, ya que este tipo de mallas obligará a las celdas a colocarse en regiones donde no se necesitan. Al tener un menor número de celdas, generalmente, la convergencia será más rápida, ahorrando cálculos computacionales.
- Difusión numérica: En situaciones multidimensionales, la difusión numérica es una fuente dominante de error. El mallado está inversamente relacionada con la difusión numérica. Por lo cual, para minimizar la difusión se afina la malla.

Parte crucial de este proceso es comprobar la calidad de la malla. Para realizar esta labor hay varios criterios. No obstante, los parámetros más comúnmente utilizados corresponden a la oblicuidad (*skewness*) y la relación de aspecto (*aspect ratio*). La relación de aspecto, corresponde a la relación entre la longitud del borde más larga y la longitud del borde más corta. Este parámetro tiene que ser menor a 8. En cuanto el *skewness*, determina que tan cerca del ideal está una cara o celda. Un valor de *skewness* de 0 indica una celda equilátera (mejor) y un valor de 1 indica una celda completamente degenerada (peor) (Ansys, 2019). En el Cuadro Cuadro 2.5 se puede observar la clasificación de la calidad de la malla acorde al valor de *skewness*.

**Cuadro 2.5.** Rango de valores de *skewness* (Ansys, 2019).

Skewness/(adim)	Criterio de calidad
1	Degenerado
0.9-<1	Malo
0.75-0.90	Regular
0.50-0.75	Justa
0.25-0.50	Buena
>0-0.25	Excelente
0	Caso ideal

## 2.11. Optimización

La optimización consiste en una herramienta para obtener el mejor resultado posible para un sistema o un proceso, por lo cual, se encarga de determinar el valor más apropiado para las variables dadas bajo ciertas condiciones. Todos los procesos de optimización pueden ser representados de una forma estándar. En cada uno de estos problemas, se encuentra una función objetivo que corresponde a la función a optimizar. Es necesario también, establecer cuáles van a ser las variables de las que depende la función objetivo. Otro de los puntos a definir son los límites de las variables. Si bien, algunas de ellas pueden alcanzar valores infinitos, es recomendable limitarlos a valores prácticos. En algunos casos incluso es requerido incorporar restricciones, la cuales consisten en relaciones adicionales entre las variables y parámetros del proceso diferentes a la función objetivo (Dutta, 2016).

La optimización, ya sea por métodos complejos o simples, es comúnmente utilizada para la búsqueda de los parámetros que describen un modelo cinético de un sistema en específico. Esto se puede evidenciar en los trabajos realizados por Maryam y Bahram (2007), Manheim y Detwiler (2019), y Moreira *et al.* (2013).

### 2.11.1. Algoritmo de optimización

Existe una gran variedad de algoritmos de optimización que pueden ser utilizados para diferentes problemas. Una de las formas más utilizadas para clasificarlos, corresponde a determinar si la función objetivo es diferenciable o no.

Una función diferenciable corresponde a una función que su derivada puede ser calculada para cualquier punto dado en el espacio de trabajo delimitado. Para este tipo de funciones existen los siguientes tipos de algoritmos (Luke, 2016) :

- Algoritmos de horquillado: Están destinados a problemas con una variable de entrada, donde se sabe que existe el óptimo dentro de un rango específico. Navegan eficientemente en el rango conocido, aunque solo asumen que hay un óptimo presente. La búsqueda de Fibonacci y el método de bisección son ejemplos de este tipo de algoritmos.
- Algoritmos de descenso local: Están diseñados para problemas con más de una variable de entrada y un solo un óptimo global. El algoritmo más conocido de este tipo corresponde al método de búsqueda lineal.
- Derivada de primer orden: Estos métodos implican explícitamente el uso de la primera derivada (gradiente) para elegir la dirección de movimiento en el espacio de búsqueda. Algunos ejemplos corresponden a los métodos de descenso de gradiente, RMSProp y Adam.
- Derivada de segundo orden: Estos métodos hacen uso de la segunda derivada (hessiano) para elegir una dirección de búsqueda. Son apropiados únicamente para funciones objetivo en las que se puede calcular o aproximar la matriz

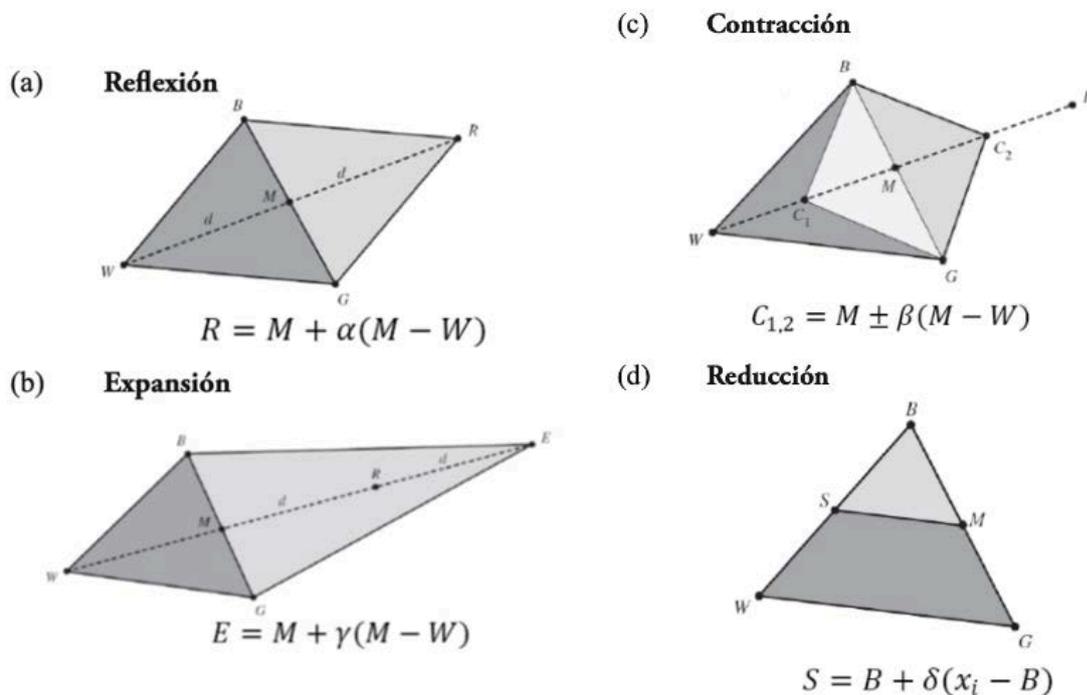
hessiana. El método de Newton y el método de la secante son ejemplos de este tipo de algoritmos.

Los algoritmos que emplean el uso de las derivadas de la función objetivo convergen de manera más rápida y más efectiva. No obstante, hay funciones que no pueden ser derivadas por su nivel de complejidad o por diferentes factores de aplicación. Los algoritmos que no utilizan información acerca de la derivada son conocidos como algoritmos de caja negra, ya que en comparación con los métodos clásicos, asumen poco sobre la función objetivo. Algunos de estos algoritmos son (Kochenderfer y Wheeler, 2019):

- Algoritmos directos: Estos métodos navegan por el espacio de búsqueda empleando formas o patrones geométricos. A partir de las estimaciones obtenidas se elige una dirección de búsqueda con la finalidad de triangular la región del óptimo. Algunos ejemplos para esta clase de algoritmos son la búsqueda de coordenadas cíclicas, método de Powell, método de Hooke-Jeeves y el *simplex* de Nelder-Mead.
- Algoritmos estocásticos: En este tipo de algoritmos se hace uso de la aleatoriedad para el procedimiento de búsqueda. Típicamente involucran mucho muestreo de la función objetivo. El algoritmo de recocido simulado, la estrategia de evolución y el método de entropía cruzada pertenecen a esta categoría de algoritmos.
- Algoritmos de población: Son algoritmos de optimización estocástica que mantienen un conjunto de soluciones posibles, las cuales se utilizan para muestrear, explorar y perfeccionar un óptimo. Estos algoritmos están diseñados para problemas objetivo desafiantes, con mucho ruido y con muchos óptimos globales, y encontrar una solución buena no es factible con otros métodos. Entre los métodos que se pueden utilizar se encuentran el algoritmo genético, evolución diferencial y la optimización de enjambre de partículas.

### 2.11.2. Algoritmo *simplex* de Nelder-Mead

Este método es un algoritmo heurístico propuesto por John Nelder y Roger Mead en el año 1965, para funciones objetivo sin restricciones. Es un algoritmo que solo utiliza valores de la función, no de su derivada, basándose en conceptos geométricos (Zapatero *et al.*, 2019). Se basa en la generación sucesiva de hiperplanos en una región factible haciendo uso de la inclinación para elegir la dirección de avance del algoritmo. Si se cuenta con un problema de  $n$  dimensiones el método utiliza  $n + 1$  vértices para generar el hiperplano, de modo que el punto con el mejor y el peor desempeño en la función objetivo, direccionan la búsqueda. Para comenzar con el método, lo primero corresponde a organizar los puntos iniciales de acuerdo con su valor en la función objetivo. Para ejemplificar el funcionamiento del algoritmo se denota como  $B$  al mejor punto,  $W$  al peor punto y como  $M$  al punto medio, adicionalmente se puede observar la Figura Figura 2.15.



**Figura 2.15.** Métodos geométricos utilizados en el algoritmo de Nelder-Mead (Gómez *et al.*, 2012).

Una vez establecido estos puntos, se procede a la elección de un nuevo punto para continuar con el algoritmo, esto se realiza mediante cuatro procedimientos geomé-

tricos (Gómez *et al.*, 2012):

- Reflexión: Consiste en hallar un nuevo punto reflejando  $W$  con respecto a  $M$ , tal como se muestra en la Figura Figura 2.15(a). El punto hallado se convertirá en punto del sistema, siempre y cuando la función objetivo evaluada en él sea mayor que la función evaluada en  $B$  y no haya en la búsqueda un punto mas allá que tenga un mejor rendimiento.
- Expansión: Supone utilizar como nuevo punto aquel que se encuentre al doble de la distancia en la reflexión, siguiendo la misma dirección. Si este punto nuevo no es mejor que el encontrado en la reflexión, se descarta.
- Contracción: Si al comenzar la iteración el punto hallado en la reflexión no fue mejor que  $B$ , la contracción se encarga de encontrar un punto con mejor desempeño entre  $W$  y el punto hallado en la reflexión. Si no se encuentra un punto mejor que  $W$  se sigue con proceso de reducción.
- Reducción: Corresponde al último recurso, se utiliza cuando ninguno de los procedimientos anteriores arroja buenos resultados. Consiste en sustituir los dos peores puntos, por dos nuevos puntos que se localizaran a la mitad de la distancia actual, esto con respecto al punto  $B$ .



# METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El presente proyecto sigue la línea de investigación "Producción fotocatalítica de combustibles solares utilizando perovskitas en microreactores" del Centro de Electroquímica y Energía Química (CELEQ), por lo cual algunas de las metodologías utilizadas en la elaboración de este proyecto han sido desarrolladas y empleadas en pasadas investigaciones que involucran la misma temática.

## 3.1. Sistema global de reacción

En primera instancia se consideró la implementación de un sistema continuo, donde el proceso de humidificación de la corriente gaseosa de CO<sub>2</sub> estuviera unido al microreactor. No obstante, por los flujos de alimentación con los que se trabajó, que eran del orden de microlitros ( $\mu\text{L}/\text{min}$ ), esto se volvía en una tarea sumamente compleja, ya que, por elementos como el tamaño de tubería y el control de flujo, mediante válvula, se dificultaba cumplir con los parámetros de operación del microreactor. Por los motivos mencionados anteriormente, se optó por un sistema global discontinuo, el cual consiste en dos secciones, primeramente la sección de humidificación del CO<sub>2</sub> y posteriormente la sección donde se encontró el microreactor, en el cual se llevó a cabo el proceso de fotocatalisis .

### 3.1.1. Sistema de humidificación

El proceso de humidificación de la corriente gaseosa del CO<sub>2</sub>, correspondió a un sistema de burbujeo. Esto se logró mediante una línea de CO<sub>2</sub> que se alimentó a un balón de 50 mL, en el cual había contenida 20 mL de agua destilada. El balón tenía acoplado un septum, de modo que no hubiera fuga del CO<sub>2</sub> y este quedara contenido en el recipiente y pudiera entrar en contacto con el agua. La línea de alimentación estaba equipada con una aguja capaz de perforar el septum, de forma que, se diera un correcto ingreso del gas al sistema.

Para ayudar con el proceso de humidificación del gas, se utilizó una manta de ca-

lentamiento, de forma que esta aumentara la temperatura del depósito de agua y facilitara la saturación del  $\text{CO}_2$ . Este dispositivo poseía un sistema de regulación de temperatura mediante niveles, lo cual permitía un control de este parámetro según la necesidad del operario. Para el caso en estudio, se utilizó el regulador de la manta en el nivel 3,5. Este dispositivo de calentamiento se muestra a continuación en la Figura Figura 3.1.



**Figura 3.1.** Manta de calentamiento.

Al ser un sistema cerrado un aspecto de cuidado era el factor de la presión, de modo que, se hizo uso de una aguja, la cual se le asignó el nombre de ventila, de tal forma que esta perforara el septum y sirviera como canal de salida para el gas contenido en el balón, funcionando como un regulador, ya que, disminuía la presión adentro del

recipiente, evitando posibles problemas con la integridad de la cristalería utilizada. Adicionalmente, esta aguja sirvió como punto de extracción para la recolección del gas que se alimentó al microreactor. El sistema de burbujeo se observa en la Figura 3.2.



**Figura 3.2.** Sistema de humidificación del CO<sub>2</sub>

Para la verificación del correcto funcionamiento del sistema, así como, el conocimiento del valor como parámetro de operación, se realizaron mediciones de la humedad relativa del CO<sub>2</sub>. Esto se realizó mediante un anemómetro de la marca TSI modelo 9535 VelociCalc, equipado con sensor de humedad relativa, con una precisión de lectura de  $\pm 3\%$ . El equipo pertenece a la Escuela de Ingeniería Química de la UCR, este se muestra en la Figura 3.3.



**Figura 3.3.** Anemómetro para la medición de humedad.

### 3.1.2. Sistema de Fotocatálisis

En lo que respecta al sistema de fotocatalisis, estaba compuesto por tres elementos principales: sistema de bombeo, microreactor y un simulador solar. A la salida del microreactor se acopló una manguera con una válvula direccional, de modo que, en una vía se almacenaran los productos de reacción en un vial para cromatografía una vez cumplido el tiempo necesario para que ocurriera la reacción.

**3.1.2.1. Dispositivo de bombeo** : Para realizar la alimentación de los reactivos al microreactor se recurrió a una bomba de jeringa New Era Just Infusion NE-300. Este dispositivo es capaz de bombear a una razón de  $0,73 \mu\text{L}/\text{h}$  y hasta los  $1257 \mu\text{L}/\text{h}$ . Teniendo en consideración que los flujos a utilizar se encuentran en este intervalo de valores, se cerciora que el equipo está capacitado para realizar esta función. Como equipo complementario se utilizó una jeringa HSW NormJect de 15,9 mm de diámetro interno. Este tipo de jeringas tienen la ventaja de ser inertes y no

reactivas.

**3.1.2.2. Microreactor** : El microreactor utilizado en el presente proyecto correspondió al diseño efectuado por Santamaría (2019). Este corresponde a un microreactor, de poliestireno de alto impacto (HIPS), tipo planar, con distribución de flujo mediante geometría de triángulos y una ventana de irradiación de polimetimetacrilato (PMMA) con un área superficial de reacción de 25,9 mm x 25,9 mm.

Para la realización del presente proyecto, y con la intención de que el microreactor estuviera en las mejores condiciones posibles, se volvió a imprimir el cuerpo del mismo, con la colaboración del Bach. Mario Molina, esto mediante la impresora 3D Formbot T-Rex 2+, equipo disponible en el CELEQ.

Una vez concluido el proceso de impresión, se procedió a lijar las irregularidades presentes en las piezas. El resultado se muestra en la Figura Figura 3.4, de forma tal que, no hubiera problemas para realizar el acople a la prensa. Posteriormente, se procedió a pegar la ventana de PMMA al microreactor, utilizando un pegamento especial, de la marca pTK, para plásticos (ver Figura Figura 3.5 ) y se dejó secar por 24 horas.

Se acopló el cuerpo a una prensa Micronit, fijándola con tornillos en los cuatro extremos de cada pieza. Se colocó un empaque en el canal de la pieza inferior y se verificó que la prensa estuviera cerrando de forma correcta. Por último, se probó que no existiera fugas en el sistema, de forma que se sumergió el microreactor en un recipiente con agua, de modo que el agua cubriera todo el microreactor. A este se le bombeó aire a alto flujo, observando si había formación de burbujas. Durante la prueba, no se observó ninguna burbuja. Adicionalmente, se colocó un disolución jabonosa en la superficie del microreactor y se bombeó aire, donde tampoco se evidenció formación de burbujas, por lo cual, se puede avalar la hermeticidad del sistema.

**3.1.2.3. Simulador solar** : Como fuente de irradiación se hizo uso de un simulador solar de la marca Oriel, modelo LCS-100, el cual funciona mediante una



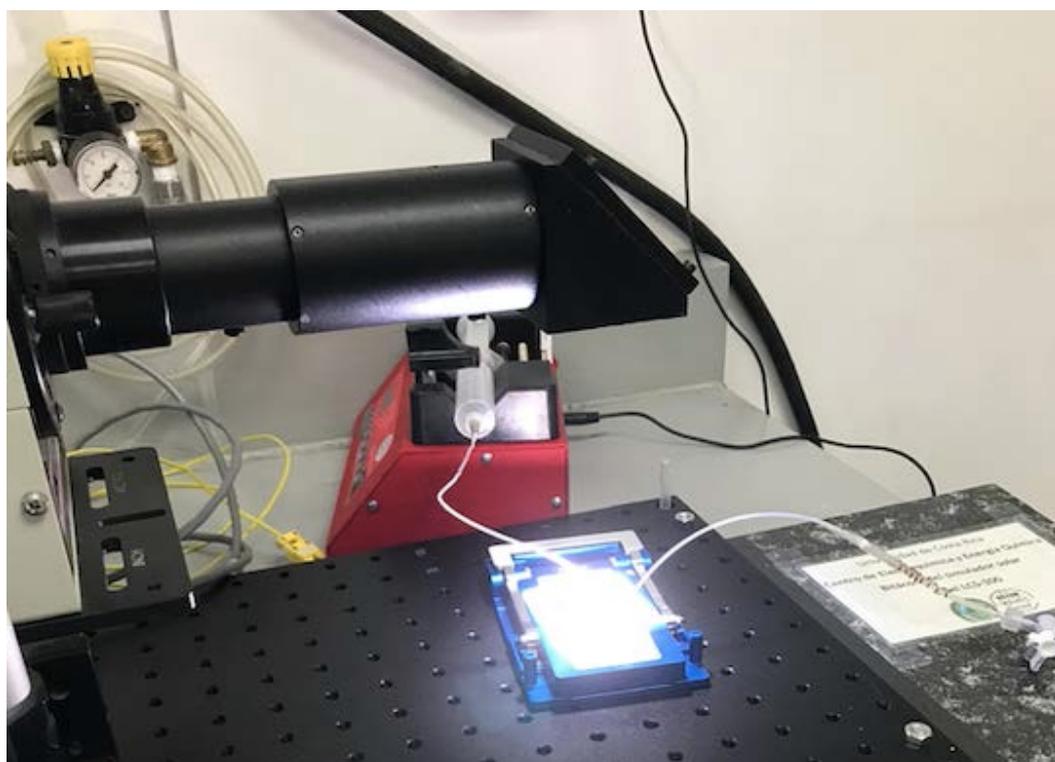
Figura 3.4. Cuerpo del microreactor.



Figura 3.5. Pegamento para plásticos.

lámpara de Xenón de potencia de 100W y con un reflector integrado. Este equipo tiene incorporado un filtro AG 1,5G para cumplir con las especificaciones clase A de coincidencia espectral, cumpliendo con parámetros de la Sociedad Estadounidense

para Pruebas y Materiales (ASTM por sus siglas en inglés) y el por la Comisión Electrónica Internacional (IEC por sus siglas en inglés). El área de irradiación corresponde a  $1444 \text{ mm}^2$  ( $38 \text{ mm} \times 38 \text{ mm}$ ), la cual es superior al área de exposición presente en la ventana del microreactor ( $25,9 \text{ mm} \times 25,9 \text{ mm}$ ). Como equipo complementario se contó con una celda calibrada de referencia, la cual permite la medición de la irradiación del simulador. En la Figura 3.6 se puede apreciar el sistema de fotocatalisis completo.



**Figura 3.6.** Sistema de fotocatalisis.

### 3.2. Síntesis de perovskitas

En la realización de este proyecto se planteó el uso de tres distintas perovskitas ( $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ ,  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$  y  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ ), las cuales cumplieron con la función de fotocatalizadores en la reducción de  $\text{CO}_2$ . Este procedimiento se realizó en el laboratorio del CELEQ, donde todos los reactivos químicos y solventes necesarios fueron obtenidos de fuentes comerciales, acorde a los grados de pureza requeridos para cada síntesis, y se utilizaron tal como se recibieron, sin realizar modificaciones. Estos

compuestos se sintetizaron en condiciones aeróbicas y a temperatura ambiente, con la colaboración del *Dr.* Leslie W. Pineda Cedeño y la *Dra.* Marisol Ledezma Gairaud.

La metodología para cada síntesis está sustentada en fuentes bibliográficas y sugerencias de expertos. Los precursores de óxido de bismuto (III) ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) y cloruro de cesio ( $\text{CsCl}$ ) eran de grado reactivo, el yoduro de cesio ( $\text{CsI}$ ) utilizado es de la marca Merck mientras que el cloruro de magnesio (II) ( $\text{MnCl}_2$ ), estaba a una concentración del 98 % y era de la marca Sigma Aldrich.. En cuanto a los disolventes, el ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) estaba a una concentración del 37 %, de la marca Labquima y el ácido yohídrico ( $\text{HI}$ ) de la marca Sigma Aldrich, poseía una concentración del 99,99 %.

Para la obtención de la perovskita  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  fue necesario disolver, en una solución acuosa de 10 mL al 57 % de  $\text{HI}$ , una cantidad de 0,5 g de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Se tuvo que tener precaución, ya que, esta reacción libera calor (exotérmica) y generó una solución rojiza. Con la finalidad de producir el precipitado se adicionó a la solución 0,8 g de  $\text{CsI}$ , se agitó por 90 minutos, se filtró al vacío y se dejó secar por un periodo de 24 horas. Este es el método formulado en el trabajo realizado por McCall *et al.* (2017).

La perovskita  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$  se obtuvo mediante el método propuesto por Vargas *et al.* (2017), en donde a una solución de 0,93 g de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  se le incorporó 0,67 g de  $\text{CsCl}$ . Luego, en una solución de 4 mL de  $\text{HCl}$  al 36 % se adicionó 0,2 g de  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , dicha disolución se agitó por un lapso de 45 minutos. Para finalizar se filtró al vacío y se secó.

Por último, para la perovskita de  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$  se siguió la metodología expuesta por McCall *et al.* (2017), en la cual se procedió a disolver, en 10 mL de una solución acuosa de  $\text{HCl}$  (al 36 %), 0,47 g de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , la cual generó una reacción exotérmica en donde se produce una solución amarillenta. Posteriormente se añadió 0,52 g de  $\text{CsCl}$ , lo cual generó un precipitado blanco. El producto obtenido se agitó por un lapso de una hora y media. Después de transcurrido este tiempo se realizó una filtración al vacío y se dejó secar a temperatura ambiente.

### 3.2.1. Difracción de rayos X

Se llevó a cabo un estudio de difracción de rayos X (XRD) con la colaboración de la Escuela de Química de la Universidad de Costa Rica. El análisis se efectuó con el producto en polvo sintetizado para obtener su difractograma, de modo que, este se pudiera comparar con difractogramas de referencia, para poder verificar que se estuviera trabajando con el catalizador deseado.

## 3.3. Inmovilización de fotocatalizadores

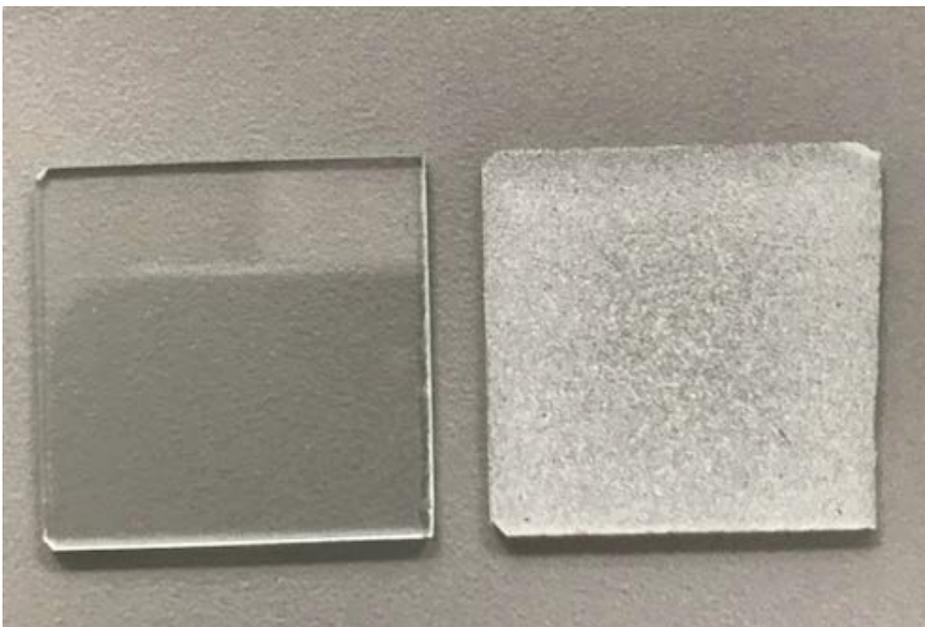
### 3.3.1. Preparación de sustratos

Como sustrato se hizo uso de portaobjetos para microscopio de uso comercial con dimensiones de 72 mm x 26 mm x 1 mm. Teniendo en consideración las dimensiones del compartimento del microreactor, fue necesario realizar un corte al largo del portaobjetos, de modo que, se obtuviera una superficie de 25,9 mm x 25,9 mm. Para lo cual se empleó un cortador de vidrio (ver Figura Figura 3.7), no obstante, el corte no es uniforme, por lo cual se corrigió las irregularidades con un disco de desgaste para lograr las dimensiones requeridas.



**Figura 3.7.** Máquina cortadora de vidrio.

Posteriormente, se procedió a lijar la superficie del sustrato con partículas de carburo de silicio con tamaños de partícula entre los 355  $\mu\text{m}$  y 500  $\mu\text{m}$ , dando como resultado una superficie de mayor aspereza, esto se evidencia en la Figura Figura 3.8, con la finalidad que ayude en el proceso de adhesión del fotocatalizador en el sustrato. Adicionalmente, se enumeró los sustratos con un lápiz de punta de diamante para su posterior identificación.



**Figura 3.8.** Comparación de sustratos.

Una vez concluido el proceso de lijado, se continuó con la limpieza, en donde se inició con un lavado con agua y jabón utilizando una esponja limpia con la parte más suave de la misma. Posterior a esto, se empleó la metodología expuesta por Saliba *et al.* (2018), de modo que se sumergió los sustratos en agua destilada y se realizó un baño ultrasónico, en el equipo Branson 5510 (ver Figura Figura 3.9) por media hora. Concluido este periodo de tiempo, se repitió el mismo proceso con isopropanol y acetona, respectivamente. Como último paso, se secó los sustratos con nitrógeno industrial y se colocó los mismos en cápsulas Petri, quedando listos para realizar las deposiciones. Es importante resaltar que para la manipulación de los sustratos se utilizó pinzas para no contaminar la superficie de los sustratos.



**Figura 3.9.** Equipo de baño ultrasonico Branson 5510

### 3.3.2. Métodos de inmovilización

Los tres métodos de inmovilización seleccionados para la fotocatalisis están sustentados en el trabajo realizado por López (2020), en donde se determinó los tres métodos más recomendados para la inmovilización de las perovskitas como fotocatalizadores.

**3.3.2.1. Drop Casting con dos deposiciones** Para la implementación de esta técnica se agregó un volumen de  $250 \mu\text{L}$  de la disolución correspondiente de perovskita sobre el sustrato, de acuerdo a la metodología empleada por Saliba *et al.* (2018). No obstante, la evaporación del disolvente se realizó en una estufa con vacío a una temperatura aproximada de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  por un tiempo de 20 min, y no sobre una plantilla. Transcurrido el tiempo, se pudo observar el sustrato con la perovskita completamente completamente seco, señal de la evaporación del disolvente. Este proceso corresponde a una deposición, de modo que, para realizar dos deposiciones

se realizó el mismo procedimiento, con la salvedad que el proceso se inició una vez que la capa de perovskita sobre el sustrato estaba completamente seca y requiere un tiempo de 30 min.

**3.3.2.2. TiO<sub>2</sub> por blade coating y dos deposiciones por drop casting** Este método de deposición consistió en colocar inicialmente una capa de TiO<sub>2</sub> mediante *blade coating* y posteriormente dos deposiciones de la disolución de perovskita con la técnica de *drop casting*.

Para el procedimiento de *blade coating* se utilizó TiO<sub>2</sub> en pasta, conocida comercialmente como Ti-Nanoxide T/SP. El óxido se añadió sobre la superficie del sustrato con la ayuda de un palillo de dientes, y luego se dispersó con un agitador de vidrio, realizando movimientos continuos, procurando una capa homogénea. Consecutivamente, haciendo uso de un *High Performance Precision Hot Plate*, se sinterizó, empleando rampas de temperatura, de tal forma que, se comenzó a temperatura ambiente y se llegó hasta los 370 °C en un lapso de 36 min, este valor de temperatura se mantuvo por 5 min, posteriormente se alcanzó un valor de 470 °C en 40 min, y se conservó esta temperatura por 10 min. Como último paso, se apagó el equipo y se dejó que el sustrato volviera a temperatura ambiente. Esta configuración de rampas de temperatura ya ha sido utilizada en el Centro de investigación en trabajos de celdas solares.

**3.3.2.3. Adición de un binder** El tercer método para depositar las perovskitas, consistió en la adición de un *binder*, el cual consiste en una sustancia adherente que mejora la unión de los fotocatalizadores utilizados sobre la superficie del sustrato.

Como sustancia adherente, se utilizó metiltrimetoxisilano (CH<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), de modo que, se procedió a realizar una mezcla con la disolución de la perovskita correspondiente y el *binder* en una proporción 24:1 V/V. La mezcla resultante, se añadió en el sustrato mediante la técnica de *drop casting* realizando dos deposiciones.

### 3.4. Diseño de experimentos para evaluación de condiciones de reacción

Uno de los objetivos específicos de este proyecto, era determinar las condiciones más favorables para la fotorreducción del  $\text{CO}_2$  en estado gaseoso. Para esto, se propuso realizar un diseño de experimentos.

Los diseños de experimentos corresponden a una herramienta que se utiliza en procesos en los que se desea determinar, si una o más variables independientes (factores), tienen influencia en la medida de una variable de respuesta (Hernández *et al.*, 2015).

El método Taguchi determina cuál es la configuración de los factores que da como resultante la respuesta de desempeño con la menor variabilidad posible. De modo que, efectúa un proceso robusto que no se ve afectado en gran medida por factores de ruido (Kumar y Sahai, 2012).

Entre las ventajas de este método se encuentra que es un diseño factorial parcial, el cual utiliza arreglos ortogonales, donde sus columnas son linealmente independientes, por lo que permite reducir el número de experimentos que se utilizarían en un diseño factorial completo, generando una reducción de tiempo y recursos. No obstante, uno de sus inconvenientes, corresponde al hecho de que no toma en consideración las interacciones entre factores. Únicamente proporciona la opción de valorar los efectos principales de cada factor (Gutiérrez y de la Vara, 2012).

Para este método se utiliza un estadístico llamado Señal/Ruido (S/N), el cual se estima mediante la Ecuación 3, en donde se hace un cálculo en cada combinación de niveles, de tal forma que, cuando la variable se maximiza se encuentra la combinación más robusta de los niveles (Gutiérrez y de la Vara, 2012). Existen tres medidas de la relación S/N para escenarios específicos (Kumar y Sahai, 2012):

- Mayor-Mejor: Cuando se desea maximizar la variable de respuesta.
- Menor-Mejor: Cuando se desea minimizar la variable de respuesta.
- Nominal-Mejor: Cuando se desea minimizar la variabilidad.

$$S/N = -10 \text{Log} \left( \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{Y_i^2} \right) \quad (3)$$

donde,

$S/N$  : Razón señal ruido, adim

$n$ : Número de replicas, adim

$Y$ : Observación

Los diseños tipo Taguchi deben ir acompañados de un análisis de varianza (ANOVA) con la finalidad de determinar si existen diferencias significativas entre las medias de los factores en estudio, de modo que, se pueda afirmar de forma estadística, con un nivel de confianza, la significancia de los factores, así como, una estimación de la confianza del análisis (Roy, 2010). Para este proyecto se utilizó un método Taguchi con arreglo ortogonal L9, donde se estudió el efecto de 3 factores con 3 niveles, tal como se muestra en el Cuadro Cuadro 3.1. La matriz del diseño Taguchi L9 obtenida para los factores y niveles estudiados, así como el orden de corrida que se siguió para las dos repeticiones, se muestra en el Cuadro Cuadro 3.2

**Cuadro 3.1.** Niveles de los factores de estudio.

<b>Factor</b>	<b>Niveles</b>		
	<b>Bajo</b>	<b>Medio</b>	<b>Alto</b>
Método de deposición	Drop Casting con 2 deposiciones	TiO <sub>2</sub> por blade coating	Adición de un bider
Energía lumínica (mW/cm <sup>2</sup> )	200	250	300
Flujo volumétrico (μL/min)	17,5	42,5	67,5

**Cuadro 3.2.** Matriz para el diseño de experimentos Taguchi.

Corrida	Orden de corrida		Factores y Niveles		
	Rep I	Rep II	Deposición	Energía mW/cm <sup>2</sup>	Flujo μL/min
1	1	9	Drop casting	200	17,5
2	2	8	Drop casting	250	42,5
3	7	3	Drop casting	300	67,5
4	3	7	Blade coating	200	42,5
5	4	6	Blade coating	250	67,5
6	8	2	Blade coating	300	17,5
7	5	5	Binder	200	67,5
8	6	4	Binder	250	17,5
9	9	1	Binder	300	42,5

### 3.5. Método de cuantificación de productos

Los posibles productos de la fotocatalisis son compuestos volátiles, por lo que se utilizó la cromatografía de gases o GC, por sus siglas en inglés (Gas Chromatography), como técnica de cuantificación. Se utilizó el cromatógrafo de gases del CELEQ, de la marca *HP* modelo Hewlett Packard 6890 GC System (ver Figura Figura 3.10) equipado con dos detectores: *TCD* y *FID*. Se utilizó una columna capilar GASPRO de la marca Agilent *J&W* GC Columns (longitud de 30 m y un diámetro interno de 0,320 mm). Este tipo de columna es utilizada para la detección de hidrocarburos desde C<sub>1</sub> hasta C<sub>12</sub>, CO<sub>2</sub>, gases inorgánicos y separación oxígeno/nitrógeno (Agilent, 2011).

Las condiciones del método cromatográfico se especifican en el Cuadro Cuadro 3.3, las cuales se basan en un método que facilita el fabricante de la columna. En los Cuadros Cuadro 3.4 y Cuadro 3.5 se ven las condiciones de operación de los detectores.

La curva de calibración se obtuvo mediante un gas patrón, debidamente certificado con las concentraciones de sus componentes, de modo que, se estableció una correlación directa entre las áreas de los picos y la concentración de los componentes. El cromatograma del gas patrón se puede observar en el Apéndice I, Figura Anexo 2. Para la realización de los análisis se utilizó un volumen de 50 μL en concordancia con el volumen empleado para la elaboración de las curvas de calibración.



**Figura 3.10.** Cromatógrafo de gases *HP*.

**Cuadro 3.3.** Condiciones del método cromatográfico.

Variable	Valor
Gas de arrastre	Argón
Temperatura del horno	25 °C
Flujo nominal del gas de arrastre	1,8 mL/min
Presión	8,8 psi
Temperatura del inyector	100 °C
Tiempo de análisis	14 min

**Cuadro 3.4.** Condiciones de operación del detector FID

Variable	Valor
Temperatura	250 °C
Flujo de hidrógeno	40,0 mL/min
Flujo de aire	450,0 mL/min
Flujo de gas auxiliar	45,0 mL/min
Tipo de gas auxiliar	Nitrógeno

**Cuadro 3.5.** Condiciones de operación del detector TCD

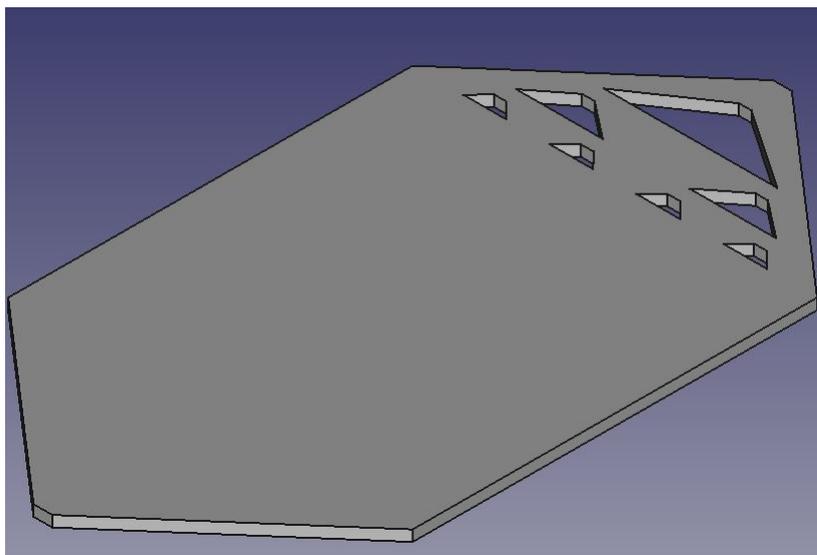
Variable	Valor
Temperatura	250 °C
Flujo de referencia	20,0 mL/min
Flujo de gas auxiliar	7,0 mL/min
Tipo de gas auxiliar	Nitrógeno

### 3.6. Modelado CFD

Para efectuar la simulación computacional se utilizó como punto de partida los pasos mencionadas en la Figura Figura 2.14. Para el desarrollo de este proyecto se seleccionó el software Ansys FLUENT. Este software de diseño analítico posee la certificación de calidad ISO 9001, el cual es un estándar de calidad aceptado internacionalmente. En su paquete CFD posee un sistema robusto capaz de simular con precisión el comportamiento de una amplia gamas de flujos, así como sistemas que tengan una física compleja, incluidos flujos multifásicos, reacciones químicas, radiación y dinámica de partículas (Ansys, 2020).

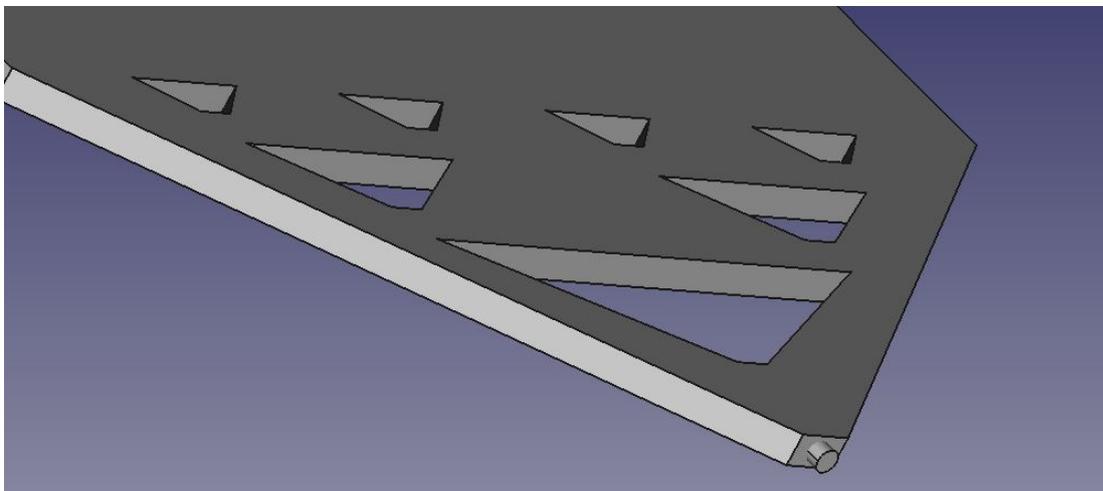
#### 3.6.1. Geometría

Para la realización de la simulación CFD, la geometría utilizada correspondió a la generada en el interior del microreactor. De modo que, a partir de las dos tapas que lo componen se genera la geometría deseada. Para lo anterior, fue necesario transformar el formato de archivo de diseño de las piezas, por un tipo de formato que se pudiera editar y exportar al software Ansys. Este procedimiento se realizó mediante el software FreeCad, donde se transformó el formato de *.STL* a *.STEP*. El resultado de la geometría obtenida se puede observar en la Figura Figura 3.11.



**Figura 3.11.** Geometría de la simulación CFD.

Es importante resaltar que se realizó una simplificación con respecto al modelo real. Tanto para la entrada como para la salida del fluido, se simplificó la geometría de tal forma que el fluido siguiera la misma dirección del microreactor. Esto es contrario a lo que sucede en el proceso real, en donde el fluido cambia de dirección al topar con la superficie de la tapa inferior del microreactor. En la Figura 3.12 se muestra la geometría resultante a la entrada del microreactor. Una vez lista la geometría, se exportó al programa Ansys, en donde se utilizó el ambiente *SpaceClaim* para poder realizar modificaciones al diseño que se importó.



**Figura 3.12.** Simplificación de la entrada del flujo al microreactor.

### 3.6.2. Mallado computacional

Para la realización del mallado se procedió en primera instancia a dividir la geometría en tres secciones, mediante *SpaceClaim*, utilizando la herramienta *splitBody*, con la finalidad de aplicar dos distintos tipos de mallados a la geometría importada. De modo que a la entrada y salida del reactor se le aplicó un mallado tetraédrico, mientras que en la cámara de reacción se utilizó un mallado cuadrilátero/hexaédrico.

### 3.6.3. Materiales

Al ser una simulación centrada en el proceso de reacción dentro del microreactor, no tiene utilidad en especificar el material de las tapas del microreactor, o especificar

que el sustrato es de vidrio, ya que el interés está en el volumen que va a ocupar el fluido. De modo que, los materiales que se utilizaron, corresponden a las especies involucradas en la reacción. Para esto, se creó una matriz con los reactivos y con los productos, donde fue necesario especificar las fracciones másicas de cada especie a la entrada del reactor.

Es de importancia resaltar que el catalizador se simuló mediante la velocidad de reacción, la cual se acopló al sistema como una condición de frontera y esta representa el lugar donde se encontró el catalizador. Lo anterior se menciona con mayor detalle en secciones posteriores.

#### 3.6.4. Modelos físicos

Parte esencial de una simulación CFD es incorporar los modelos físicos que describen el sistema. Por lo cual, se utilizan ecuaciones diferenciales que se van resolviendo a lo largo del mallado, de forma que se describa lo que sucede durante el proceso de reacción. Siguiendo el proceso mencionado por Ansys (2009), este proceso se comenzó con la descripción del flujo de fluido mediante la expresión de conservación de masa, la cual corresponde a la Ecuación 4,

$$S_m = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{v}) \quad (4)$$

dónde,

$S_m$  : Masa añadida a la fase continua de la segunda fase dispersa, kg

$\rho$ : Densidad, kg/m<sup>3</sup>

$t$  : Tiempo, s

$\vec{v}$ : Velocidad de flujo, m/s

Seguidamente, se continuó con la ecuación de la conservación de momentum en un marco de referencia inercial. Lo anterior se expresa mediante la Ecuación 5,

$$\frac{\partial(\rho\vec{v})}{\partial t} + \nabla(\rho\vec{v}\vec{v}) = -\nabla p + \nabla(\bar{\tau}) + \rho\vec{g} + \vec{F} \quad (5)$$

dónde,

$p$  : Presión estática, Pa

$\bar{\tau}$ : Tensor de estrés, Pa

$\vec{g}$ : Aceleración gravitacional, m/s<sup>2</sup>

$\vec{F}$  : Fuerzas externas, N

En donde el tensor de estrés esta dado por la Ecuación 6,

$$\bar{\tau} = \mu \left[ (\nabla\vec{v} + \nabla\vec{v}^T) - \frac{2}{3}\nabla\vec{v}I \right] \quad (6)$$

dónde,

$\mu$  : Viscosidad molecular, Pa·s

$I$ : Tensor unitario, adim

Una vez definido las ecuaciones de conservación de masa y momentum, fue necesario especificar cual modelo de viscosidad se iba a utilizar. En este caso en particular, se seleccionó el modelo laminar, ya que se realizó la suposición que el fluido se encontraba en un régimen laminar, debido a que los flujos utilizados son muy bajos, del orden de microlitros por minuto. La validez de esta suposición se comprobó mediante el cálculo del número de Reynolds en diferentes secciones del reactor. De no haber sido valida esta suposición, se hubiera tenido que optar por uno de los modelos turbulentos que presenta el programa.

El siguiente paso correspondió a la ecuación de la energía, la cual se calcula mediante la Ecuación 7. Si bien, en el caso de estudio la temperatura fue un parámetro que se tomó constante, fue requerido utilizar este modelo teniendo en consideración que

se hizo uso de parámetros, como la entalpía, para el cálculo de algunos parámetros de reacción.

$$\frac{\nabla(\rho E)}{\nabla t} + \nabla(\vec{v}(\rho E + p)) = \nabla \left( k_{eff} \nabla T - \sum_j h_j \vec{J}_j + \vec{\tau}_{eff} \cdot \vec{v} \right) + S_h \quad (7)$$

dónde,

$\mu$  : Viscosidad molecular, Pa·s

$I$ : Tensor unitario, adim

El término de energía se define en la Ecuación 8

$$E = h - \frac{p}{\rho} + \frac{v^2}{2} \quad (8)$$

En cuanto la entalpía sensible ( $h$ ) para un gas ideal se expresa en la Ecuación 9

$$h = \sum_j Y_j h_j \quad (9)$$

Mientras que para un fluido incompresible corresponde según la Ecuación 10

$$h = \sum_j Y_j h_j + \frac{p}{\rho} \quad (10)$$

dónde,

$Y_j$  : Fracción másica, adim

$h_j$ : Entalpía de la especie  $j$ , J

La entalpía de cada especie se calcula mediante la Ecuación 11. Se usa el valor de 298.15 K como la temperatura de referencia ( $T_{ref}$ ).

$$h = \int_{T_{ref}}^T C_{p_j} dx \quad (11)$$

dónde,

$C_{p_j}$  : Capacidad calorífica de la especie  $j$ , J/K

El siguiente modelo que requirió el software, correspondió al transporte de especies que se calculó según la Ecuación 12,

$$\frac{\partial(\rho Y_i)}{\partial t} + \nabla(\rho \vec{v} Y_i) = -\nabla \vec{J}_i + R_i + S_i \quad (12)$$

dónde,

$R_i$  : Producción de la especie  $i$  debido a la reacción química , mol/m<sup>3</sup>s

$S_i$  : Creación de una especie por difusión de pared , mol/m<sup>3</sup>s

En flujos laminares el  $J_i$  se expresa mediante la Ecuación 13,

$$\vec{J}_i = -\rho D_{i,m} \nabla Y_i - D_{T,i} \frac{\nabla T}{T} \quad (13)$$

dónde,

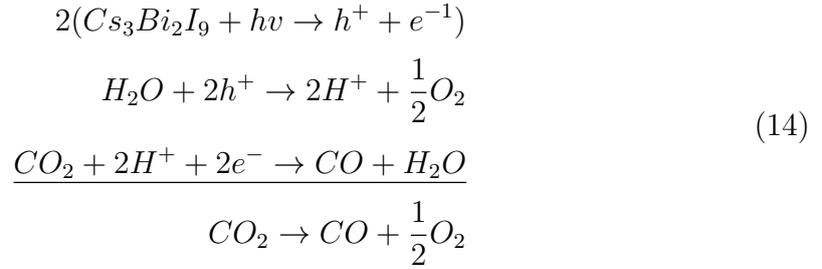
$D_{i,m}$  : Coeficiente de difusividad del sistema, cm<sup>2</sup>/s

$T$ : Temperatura, K

### 3.6.5. Expresión cinética

Una vez que se definió los modelos físicos que gobiernan el sistema, fue necesario definir la cinética de reacción para la reducción de CO<sub>2</sub>. Por lo cual, se procedió a

plantear la reacción química que se llevará a cabo en la simulación, esta correspondió a la reacción que se dió en la superficie del catalizador y el sistema de ecuaciones se representa en la Ecuación 14, dónde el  $CO_2$  se reduce para formar CO.



Para definir una expresión cinética, se recurrió a fuentes bibliográficas. Si bien, se desconoce los parámetros cinéticos específicos de la reacción utilizando el fotocatalizador de perovskita, si se puede conocer una expresión general que pudiera describir la cinética de reacción. De acuerdo con Delavari y Saidina (2015) en catálisis heterogénea la expresión cinética se puede desarrollar para los reactivos y productos estables, en términos de la concentración de los mismos en la superficie. Por lo general, se asume que las reacciones superficiales son el paso más lento y, finalmente, el paso que controla la velocidad de reacción.

Para procesos fotocatalíticos heterogéneos, unos de los mecanismos más utilizados corresponde al mecanismo de Langmuir- Hinshelwood (L-H). Por lo tanto, se puede derivar una expresión cinética del mecanismo, en el cual se contemple la irradiación lumínica, dando como resultado la Ecuación 15 (Athol *et al.*, 2020),

$$r = kI^\alpha \frac{\prod_{i=1}^n K_i P_i}{\left(1 + \sum_{i=1}^z K_i P_i\right)^n} \tag{15}$$

dónde,

$r$ : Velocidad de reacción,  $\mu \text{ mol g}_{cat}^{-1} \text{ h}^{-1}$

$k$ : Constante de velocidad de reacción,  $\mu \text{ mol g}_{cat}^{-1} \text{ h}^{-1}$

$I$ : Irradiancia,  $\text{W}/\text{m}^2$

$\alpha$  : Orden de reacción de la intensidad lumínica, adim

$K_i$ : Constante de adsorción del componente  $i$ ,  $\text{bar}^{-1}$

$P_i$ : Presión parcial del componente  $i$ , bar

$n$ : Número de sitios activos que participan en la etapa limitante, adim

$z$ : Todos los reactivos y productos, adim

Tomando en cuenta los reactivos y productos obtenidos de forma experimental, el modelo queda según la Ecuación 16.

$$r = kI^\alpha \left( \frac{K_{CO_2}P_{CO_2}K_{H_2O}P_{H_2O}}{(1 + K_{H_2O}P_{H_2O} + K_{CO_2}P_{CO_2} + K_{O_2}P_{O_2} + K_{CO}P_{CO})^2} \right) \quad (16)$$

De acuerdo con Tahir y Amin (2015), la expresión de la ecuación 16 se puede simplificar realizando la suposición de que solo los reactivos son adsorbidos en la superficie catalítica, mientras que los productos se desorben de forma inmediata después de la reacción química. De modo que, la expresión se simplifica dando como resultado la Ecuación 17.

$$r = (kI^\alpha K_{CO_2}K_{H_2O}) \left( \frac{P_{CO_2}P_{H_2O}}{(1 + K_{H_2O}P_{H_2O} + K_{CO_2}P_{CO_2})^2} \right) \quad (17)$$

Si se observa la Ecuación 17 los parámetros cinéticos corresponderían a un total de 4 ( $k, K_{CO_2}, K_{H_2O}, \alpha$ ). De modo que, es una expresión compleja y, teniendo en consideración que para la solución del problema de optimización, fue necesario un algoritmo directo, tal como se especificará más adelante, requeriría un gran número de iteraciones para su solución. Adicionalmente, el método de optimización de Nelder-Mead, que es el algoritmo que se utilizó, pierde eficiencia conforme se aumenta el número de variables (Fajfar *et al.*, 2019).

Si se toma en cuenta lo anterior, para brindar una cinética preliminar del proceso, así como para poder realizar una comparación con el proceso en fase líquida, se asume que el proceso sigue una velocidad de reacción de primer orden, donde se debe

agregar el término de irradiación al ser un proceso de fotocatalisis. Esto tomando en cuenta el trabajo realizado por Ono *et al.* (2012), donde se menciona que para el proceso fotocatalítico, la reacción sigue un comportamiento de primer orden durante los primeros 120 min de reacción. De modo que se utiliza la Ecuación 18,

$$-r = kI^\alpha(Cn_{CO_2}) \quad (18)$$

dónde,

$Cn_{CO_2}$ : Concentración de  $CO_2$ , mol/m<sup>3</sup>

Al mantener la irradiación como un valor constante, la expresión anterior se puede simplificar a la Ecuación 20, utilizando una constante de velocidad aparente ( $k_a$ ) según se define en la Ecuación 19.

$$k_a = kI^\alpha \quad (19)$$

$$-r = k_a(Cn_{CO_2}) \quad (20)$$

La expresión mostrada en la Ecuación 20 es la que se utiliza la simulación CFD. El valor de  $k_a$  se determina mediante el algoritmo de optimización. Por lo cual, los resultados de simulación presentados corresponden a los obtenidos con el valor de  $k_a$  optimizado.

### 3.6.6. Condiciones de frontera y valores iniciales

Como uno de los últimos pasos antes de correr la simulación, se tuvo que especificar los valores iniciales con los cuales el software comenzó a calcular las ecuaciones del modelo. Para esto, fue conveniente clasificar las secciones que van actuar como condiciones de frontera. El área transversal al inicio del microreactor se definió como

la sección de entrada. El área transversal al final del microreactor se le designó la condición de salida. A continuación se especifican las variables necesarias para cada sección:

- Sección de entrada: la primer variable que se definió fue la velocidad. Esta se calcula a partir de los flujos volumétricos definidos para el diseño de experimentos. En orden descendente los valores corresponden a 0,0229 m/s, 0,0144 m/s y 0,00593 m/s. Posteriormente, se fijó la temperatura en 300 K. Por último se asignaron las fracciones másicas:  $\text{CO}_2= 0,9227$ ,  $\text{H}_2\text{O}= 0,0773$ ,  $\text{CO}= 0$  y  $\text{O}_2= 0$ . El valor para el  $\text{CO}_2$  se calculó a partir de sus propiedades psicométricas (Vaughan y Carrington, 1998).
- Sección de salida: para la salida solo fue necesario fijar dos variables: la temperatura, que se asumió que es constante en todo el proceso, por lo cual, se coloca 300 K. La otra variable correspondió a la presión. El programa solicita una presión manométrica, por lo cual, se asigna un valor de 0.

Es importante resaltar que la cinética de reacción se ligó a la superficie inferior de la sección intermedia del microreactor, donde se limitó a que esta solo ocurriera en ese específico lugar.

### 3.7. Función objetivo a optimizar

Lo que se planteó, fue encontrar un modelo cinético que describiera con éxito el proceso fotocatalítico, utilizando una perovskita de bismuto como catalizador. Para esto, se propuso comparar las concentraciones obtenidas mediante simulación y experimentación. No obstante, se desconocía los valores de los parámetros cinéticos expuestos en la Ecuación 17. Por lo cual, fue necesario determinar cuales son los valores de estos parámetros que mejor se ajustan a los valores experimentales obtenidos. Para poder realizar esta tarea, se empleó la herramienta de sumatoria de residuos cuadrados o *RSS* (por sus siglas en inglés). Esta técnica está enfocada en medir la cantidad de varianza, de modo que, mide el error que existe entre una

función y el conjunto de datos experimentales, por lo cual, esta técnica determina que tan bien explica o representa los datos en el modelo (Cayuela, 2014). Lo anterior se calcula mediante la Ecuación 21,

$$RSS = \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y}_i)^2 \quad (21)$$

De acuerdo con Cayuela (2014), si en lugar de tener una variable  $Y$ , se tienen dos variables  $Y$  y  $X$ , se puede definir la suma de sus residuos según la Ecuación 22,

$$RSS_{YX} = \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y}_i) \cdot (X_i - \bar{X}_i) \quad (22)$$

Adaptando lo anterior al caso de estudio, se determinó como función objetivo la diferencia de las concentraciones de producto obtenido (ver Ecuación 23). Por lo cual, el objetivo fue buscar el mínimo para esta función, lo cual se logró modificando los valores de los parámetros cinéticos para aproximarlos a un valor que condujera a que la diferencia de concentraciones fuera la menor posible.

$$RSS = \sum_{i=1}^n (CO_i - \bar{CO}_i)^2 \quad (23)$$

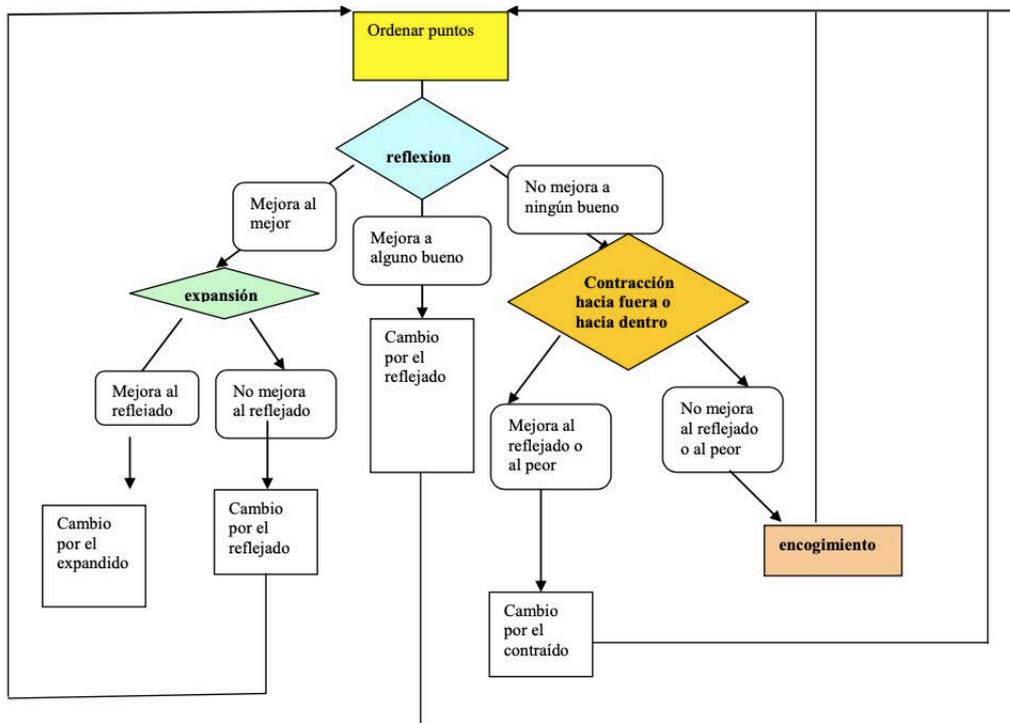
Donde el  $CO_i$  corresponde al concentración obtenida experimentalmente y el  $\bar{CO}_i$  es la concentración obtenida mediante simulación.

### 3.7.1. Selección del algoritmo

El problema de estudio correspondió a una función objetivo no derivable. Ante esta situación, se recurrió a los algoritmos no diferenciables. De modo que se recurrió a los algoritmos no diferenciables, en específico los algoritmos directos. De los posibles métodos, se seleccionó el método *simplex* de Nelder-Mead al presentar ventajas como una convergencia más rápida, en comparación a métodos similares, es computacionalmente eficiente y la lógica que sigue el algoritmo es simple de entender y aplicar (Marwala, 2015).

### 3.7.2. Búsqueda del mínimo

Se buscó de forma iterativa encontrar los valores de los parámetros cinéticos que logren alcanzar un mínimo en la función objetivo. Se utilizó el método *simplex* de Nelder-Mead. Para encontrar la solución, se tomó los valores de  $k_a$  y se realizó la simulación correspondiente. Del proceso computacional, se tomó la concentración de CO obtenida y se calculó la diferencia cuadrada respecto al valor experimental. Para comenzar con el algoritmo se seleccionaron los valores iniciales de  $k_a$ . En primera instancia se tomó como referencia valores calculados para el proceso en fase líquida. No obstante, con estos valores los RSS correspondían a valores muy altos, por lo cual, se realizaron simulaciones de prueba, en donde el RSS fuera menor para comenzar el algoritmo. Como valores iniciales se utilizaron valores de  $k_a$  de  $6,5432 \times 10^{-4}$ ,  $4,9275 \times 10^{-4}$  y  $3,3118 \times 10^{-4}$ . Los cálculos fueron realizados mediante una hoja de cálculo (ver valores intermedios en el Cuadro Cuadro B.2). En la la Figura Figura 3.13 se muestra el organigrama del algoritmo de Nelder-Mead, el cual, se utilizó como guía para desarrollar el algoritmo.

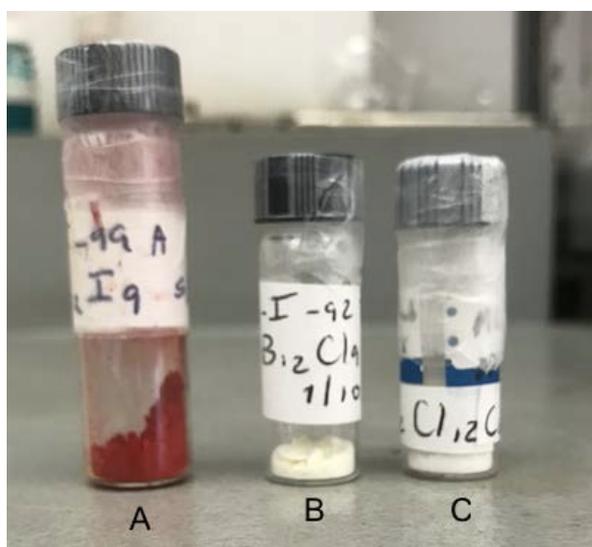


**Figura 3.13.** Organigrama del algoritmo de optimización Nelder-Mead (Zapatero *et al.*, 2019).

# ANÁLISIS DE RESULTADOS

## 4.1. Síntesis de perovskitas

Siguiendo la metodología propuesta, se logró sintetizar las tres perovskitas a utilizar como fotocatalizadores. Las perovskitas de  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$  y  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$  presentan un color blanco, mientras que la apariencia de la perovskita  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  corresponde a un polvo rojo. Los tres sólidos sintetizados presentaron una condición inodora. Los fotocatalizadores se pueden observar en la Figura 4.1.

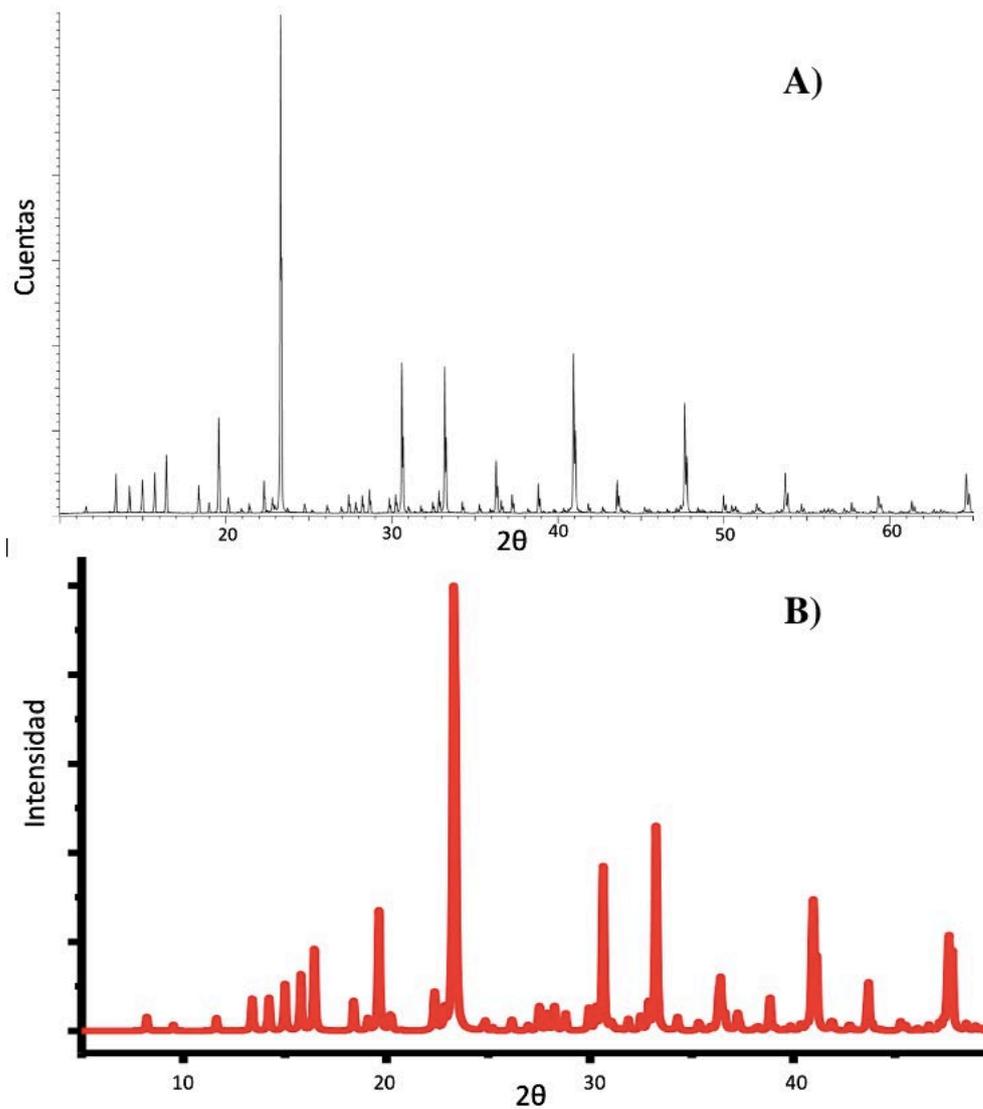


**Figura 4.1.** Perovskitas sintetizadas: (A)  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ , (B)  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$  y (C)  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ .

## 4.2. Difracción de rayos X

Se aplicó la técnica XRD en polvo a los tres fotocatalizadores en estudio. Para el primer caso, el de la perovskita  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ , sus picos más significativos se registraron en los puntos  $23,29^\circ$ ,  $30,60^\circ$ ,  $33,19^\circ$  y  $40,94^\circ$ . Por su parte, Tailor y Satapathi (2020) en su trabajo, reportó los picos de mayor difracción en las posiciones  $23,40^\circ$ ,  $30,96^\circ$  y  $33,19^\circ$ . El pico correspondiente al punto  $23,40^\circ$  es el de mayor intensidad, análogo a lo que se obtuvo experimentalmente. En la Figura 4.2 se muestra el difractograma obtenido, así como, un difractograma de referencia. Al compararlos,

se puede notar la similitud existente entre los mismos, evidenciando una congruencia en la composición química de la perovskita sintetizada.



**Figura 4.2.** Difractogramas para la perovskita Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>: A)Este trabajo; B)Tailor *et al.* (2021).

Como parte del estudio cristalográfico, se tomó de referencia los valores de parámetros de celda obtenidos por López (2020), en donde la perovskita fue sintetizada siguiendo la misma metodología que en este proyecto. Los valores de referencia se presentan en el Cuadro Cuadro 4.1. Los resultados son comparables con valores registrados por otros autores (Tailor *et al.* (2021), Tailor y Satapathi (2020)). Al realizar la comparación entre los parámetros de red, se puede constatar la estruc-

tura cristalina ortorrómbica. Al presentar esta igualdad en ángulos y longitudes, se evidencia que la estructura cristalina coincide con la perovskita deseada.

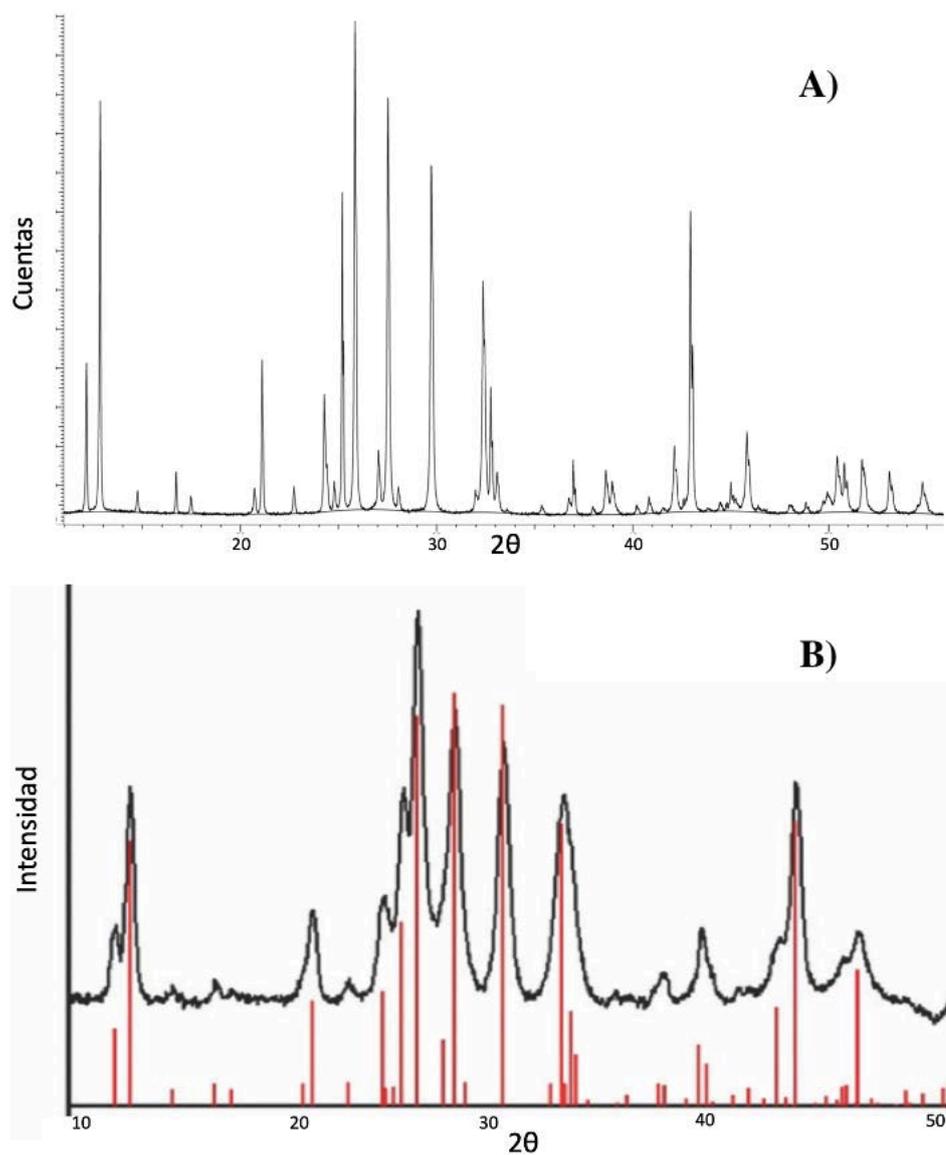
**Cuadro 4.1.** Parámetros de celda para la perovskita  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ .

Parámetro	Referencia		
	Taylor <i>et al.</i> (2021)	Taylor y Satapathi (2020)	López (2020)
a (Å)	18,589	18,5894	18,4615
b (Å)	7,6364	7,6364	7,5752
c (Å)	13,203	13,2033	13,0807
$\alpha(^{\circ})$	90	90	90
$\beta(^{\circ})$	90	90	90
$\gamma(^{\circ})$	90	90	90

En lo correspondiente a la perovskita  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ , los picos de mayor relevancia se presentaron en los puntos  $25,83^{\circ}$ ,  $27,52^{\circ}$ ,  $29,72^{\circ}$ ,  $32,37^{\circ}$  y  $42,95^{\circ}$ . En la literatura se notan coincidencias con estos picos. Por ejemplo el trabajo de Bhosale *et al.* (2019) el pico cercano a los  $26^{\circ}$  es fácil de evidenciar. Si bien, hay algunas señales que no se ajustan, al observar la Figura 4.3 se puede notar que el difractograma obtenido sigue el mismo patrón de señales que el difratograma de referencia mostrando una congruencia en la composición química. Algunas diferencias entre los picos puede corresponder a pequeñas impurezas en la estructura del sólido (Taylor y Satapathi, 2020).

Para su estructura cristalina, se efectuó el mismo análisis que con la perovskita anterior, es decir, se comparó con los valores registrados en la literatura. Al momento de contrastar los parámetros, se aprecia que los mismos son coincidentes, tanto las longitudes de celda como sus respectivos ángulos, marcando una estructura hexagonal. Lo anterior se constata en el Cuadro Cuadro 4.2.

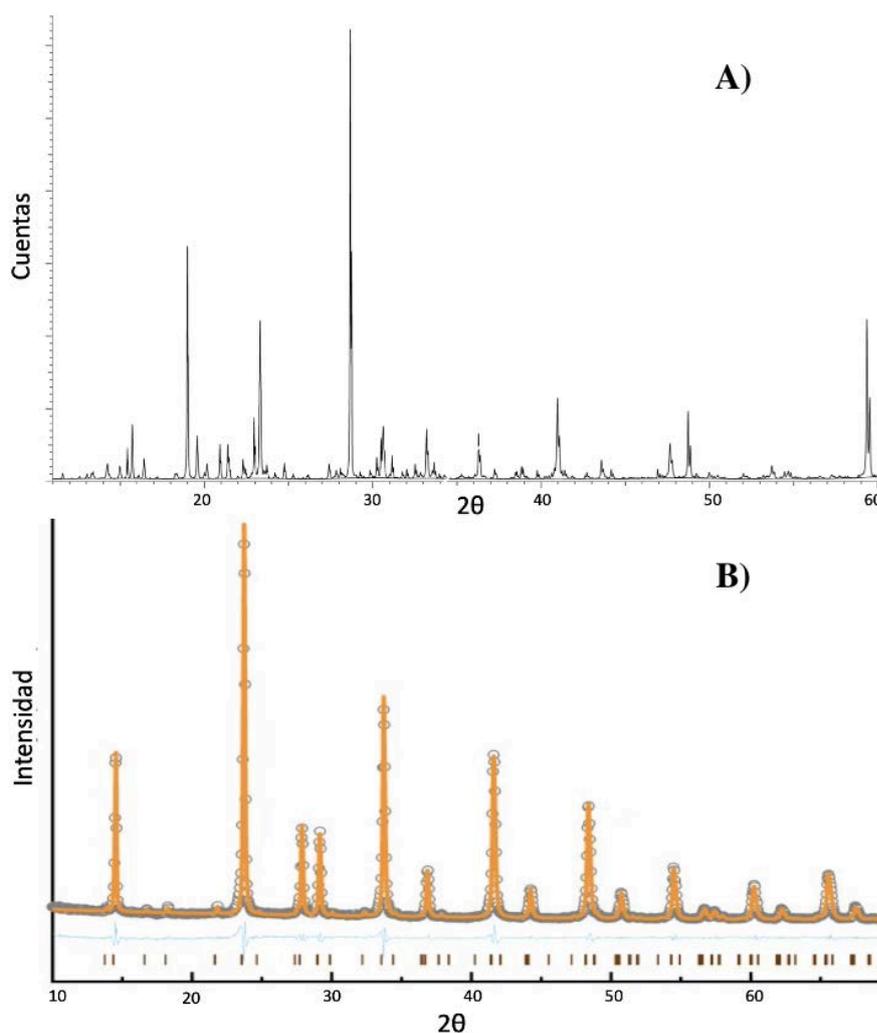
Para la perovskita  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ , las señales características son  $18,36^{\circ}$ ,  $23,29^{\circ}$ ,  $28,65^{\circ}$ ,  $40,94^{\circ}$  y  $59,30^{\circ}$ . Por su parte, Yang *et al.* (2020) reportó picos en los valores  $16,33^{\circ}$ ,  $23,57^{\circ}$ ,  $28,98^{\circ}$ ,  $41,38^{\circ}$  y  $59,96^{\circ}$ . Al comparar las posiciones de los picos de difracción, es evidente que siguen la misma línea, mostrando una semejanza entre sí, lo cual sirve como referencia para conocer que el sólido sintetizado posee la composición química deseada. Adicionalmente, al comparar los difractogramas (ver Figura 4.4), se puede observar una similitud de señales.



**Figura 4.3.** Difractograma para la perovskita  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ : A) Este trabajo; B) El Ajjouri *et al.* (2019).

**Cuadro 4.2.** Parámetros de celda para la perovskita  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ .

Parámetro	Referencia		
	Zhang <i>et al.</i> (2018)	Sun <i>et al.</i> (2018)	López (2020)
a (Å)	8,411	8,41	8,4120
b (Å)	8,411	8,41	8,4120
c (Å)	21,182	21,20	21,1820
$\alpha$ (°)	90	90	90
$\beta$ (°)	90	90	90
$\gamma$ (°)	120	120	120



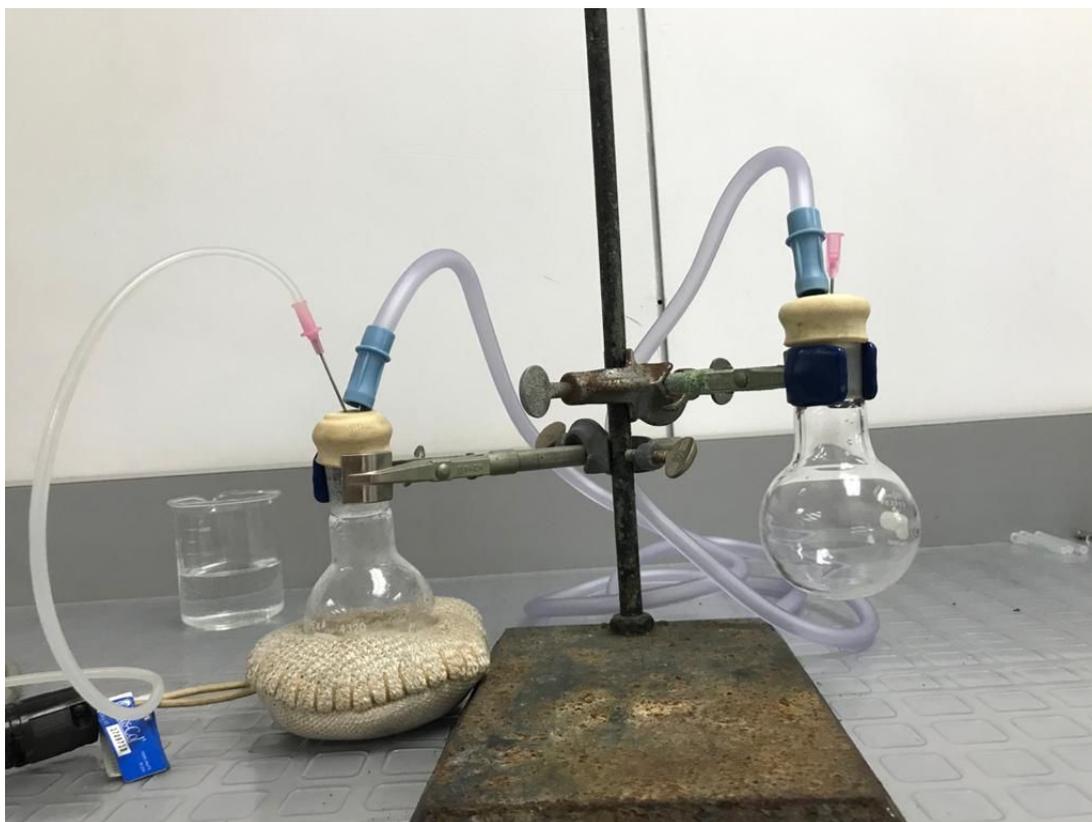
**Figura 4.4.** Difractograma para la perovskita  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ : A) Este trabajo; B) Ma *et al.* (2021).

Con el estudio XRD efectuado a los tres sólidos obtenidos, se pudo evidenciar, tanto por sus difractogramas como por el cálculo de los parámetros de red, que la composición química y la estructura cristalina coinciden con las perovskitas deseadas, de tal forma que se puede afirmar que los productos sintetizados efectivamente corresponden a los fotocatalizadores objetivo.

### 4.3. Sistema de humidificación

En primera instancia se implementó un sistema constituido por dos balones de 50 mL, unidos por una sonda de aspiración (ver Figura Figura 4.5). En el primer

balón se alimentaba el  $\text{CO}_2$ , efectuando el proceso de burbujeo al agua caliente. La sonda tenía dos propósitos: transportar el gas humedecido y hacer que el gas lograra disminuir su temperatura en el trayecto hacia el segundo balón. Por último, el segundo balón tenía la función de servir como reservorio y de ahí tomar el gas que se alimenta al microreactor. No obstante, este sistema se descartó ya que al hacer las pruebas preliminares, el cromatógrafo detectó una cantidad muy baja de  $\text{CO}_2$  y gran parte de lo alimentado correspondía a aire.



**Figura 4.5.** Sistema de humidificación de dos balones.

El hecho de que se diera esta situación, se atribuyó a que los diferentes elementos que constituían el sistema inicialmente tenían un volumen de aire. Si bien se le alimentó un flujo de otro gas, este tenía que reemplazar todo el volumen de aire existente. Para que lo anterior sucediera, se debía suplir la suficiente cantidad de  $\text{CO}_2$  por un periodo de tiempo, algo que no ocurría con el flujo suministrado en el lapso de tiempo determinado en la metodología. Una alternativa que se pudo haber implementado para solventar este inconveniente era realizar vacío al sistema mediante una bomba

de vacío. Sin embargo, la cristalería y la sonda utilizados no están diseñados para este tipo de aplicaciones, por lo cual, se abstuvo de aplicar esta opción.

Por lo anterior, se utilizó el sistema con un único balón tal como se detalló en la sección de metodología. En este no se utilizó una temperatura muy elevada para evitar una sobresaturación de vapor de agua y que este posteriormente fuera a condensar el agua. Los sistemas de burbujeo en baños de agua son ampliamente usados para la humidificación de corrientes gaseosas, y ya sea que este se realice por un equipo o de forma empírica, el principio de funcionamiento es el mismo. Este tipo de sistemas de burbujeo se han empleado en investigaciones como las realizadas por Davies *et al.* (2005) y Glew *et al.* (2004).

Para comprobar que en efecto el gas se estuviera humedeciendo, se tomó mediciones de la humedad relativa cada cierto tiempo, mediante el anemómetro, de modo que se pudiera evidenciar un aumento en el porcentaje de humedad en el gas. Los resultados se pueden observar en el Cuadro Cuadro 4.3. Cabe resaltar que en estas mediciones, si bien el sensor estaba directamente colocado en la ventila, que corresponde a la única vía de salida del CO<sub>2</sub> contenido en el balón, al no haber sido realizados en un sistema cerrado puede tener un cierto grado de inexactitud.

**Cuadro 4.3.** Humedificación del CO<sub>2</sub>

Tiempo, t/(min)	Humedad relativa, HR/(%)
0	66,4
2	65,6
4	65,3
6	64,7
8	64,8
10	65,1
12	65,4
14	66,1
16	66,3
18	66,4
20	66,6

El comportamiento de los valores presentados en el Cuadro Cuadro 4.3 se debe a que en la primera medición de humedad, la mayoría del flujo correspondía a aire, el cual ya tenía una cantidad absorbida de agua. No obstante, una vez que empezó

a remplazar el volumen de aire con  $\text{CO}_2$  el valor de humedad relativa comenzó a disminuir, ya que el dióxido viene seco del cilindro. El valor de humedad alcanzó un valor mínimo y posteriormente comenzó a aumentar, lo cual indicaba que en efecto el dióxido de carbono se estaba humedeciendo. También, es importante resaltar que el aumento de humedad a partir del minuto 14 es leve, por lo cual, el utilizar un tiempo de 15 minutos se consideró apropiado para el proceso de fotocatalisis.

No existe un consenso en cuanto al valor de humedad relativa a la cual se debe realizar esta reacción fotocatalítica. Además se debe tomar en cuenta que este valor va a variar dependiendo el tipo de fotocatalizador empleado. Huo *et al.* (2015) en su investigación determinaron que el óptimo de humedad relativa para su sistema, utilizando  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador, corresponde a 51,8 %, mientras que Rani *et al.* (2014) reportaron un valor de 55,0 %, utilizando catalizadores de platino y cobre sensibilizados con  $\text{TiO}_2$ . Otra de las referencias con las que se cuenta es el estudio realizado por Huang *et al.* (2016b), en el cual, también se estudió el efecto de este parámetro sobre un catalizador de  $\text{TiO}_2$ . En este estudio se varió el valor de humedad relativa entre 10 % y 60 %, alcanzando los mejores resultados, para 3 horas, con 60 % de humedad relativa. Por su parte, Olivo *et al.* (2015) no reportaron un valor de humedad relativa, no obstante establecieron un óptimo de alimentación para la producción y selectividad del metano, determinando una relación molar de 1,5  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ .

La humedad es necesaria para este proceso catalítico debido a que el  $\text{H}_2\text{O}$  sirve como suplidor de  $\text{H}^+$ , el cual es un participante importante en la reducción de  $\text{CO}_2$  a hidrocarburos y  $\text{CO}$ . De acuerdo con Wang *et al.* (2017), la generación de  $\text{CH}_4$  y de  $\text{CO}$  aumenta conforme aumente la humedad relativa. Tahir y Amin (2015) mencionan que al trabajar con bajas concentraciones de  $\text{CO}_2$ , da la posibilidad que el agua sea absorbida sobre el catalizador para reaccionar efectivamente y dar mejores rendimientos. Sin embargo, de acuerdo con Ali *et al.* (2019), también hay que tomar en cuenta 2 aspectos al introducir un exceso de agua: Primero, gran parte de la superficie fotocatalítica va estar cubierta por moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , por lo cual, las moléculas de  $\text{CO}_2$  van a tener que competir por ser absorbidos por los sitios activos

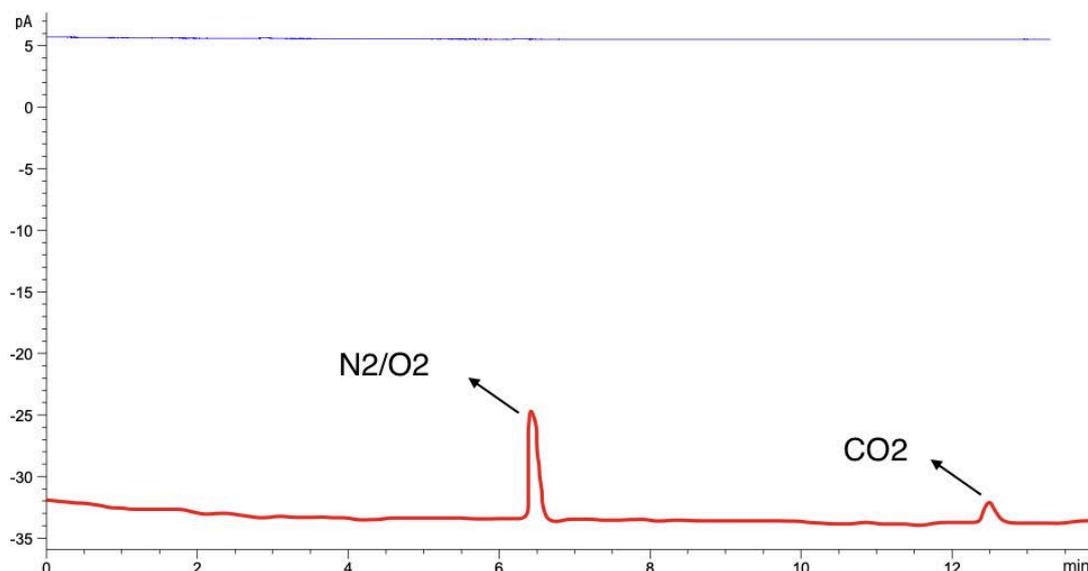
durante el proceso de fotocatalisis. Segundo, esto puede favorecer a la reacción de separación fotocatalítica del  $H_2O$ . En el trabajo realizado por Dionigi *et al.* (2011) se estableció que para la división catalítica del agua, existe una dependencia lineal entre la evolución del hidrógeno y la humedad relativa. Por lo cual, tomando en consideración lo explicado anteriormente, así como lo registrado en la literatura, se apuntó a un valor de humedad relativa superior al 60 %, lo cual se alcanzó con el sistema de humidificación empleado.

#### 4.4. Reducción fotocatalítica

En procesos experimentales es vital realizar pruebas de blancos. Esto consiste en realizar corridas eliminando uno de los factores de estudio, de modo que se realizaron 3 blancos:

- Blanco 1: Corrida con irradiación, corriente de  $CO_2$ , pero sin catalizador.
- Blanco 2: Corrida con catalizador, corriente de  $CO_2$ , pero sin irradiación.
- Blanco 3: Corrida con irradiación, con catalizador, pero con corriente de aire en lugar de  $CO_2$ .

Para los dos primeros blancos, se obtuvo como resultado un cromatograma con dos señales, la primera de ellas correspondiente a aire y la segunda representa el  $CO_2$ . Es importante resaltar que el aire se evidencia como un solo pico debido a que el método cromatográfico utilizado no tiene la capacidad de separar el  $N_2$  y  $O_2$ , de modo que, estos dos elementos se observan como una sola señal, esto se puede apreciar en la Figura Figura 4.6. Para el tercer y último blanco, con la ausencia de  $CO_2$ , solo se presentó una señal, que corresponde a aire (ver Apéndice I, Figura Anexo 6). Con lo anterior se evidenciaron dos situaciones: la necesidad de intervención de estos tres factores (catalizador, irradiación y corriente de  $CO_2$ ) para que ocurra la reacción, y segundo, que de obtener productos se va a deber exclusivamente a la reducción del  $CO_2$  y no de algún otro agente externo.

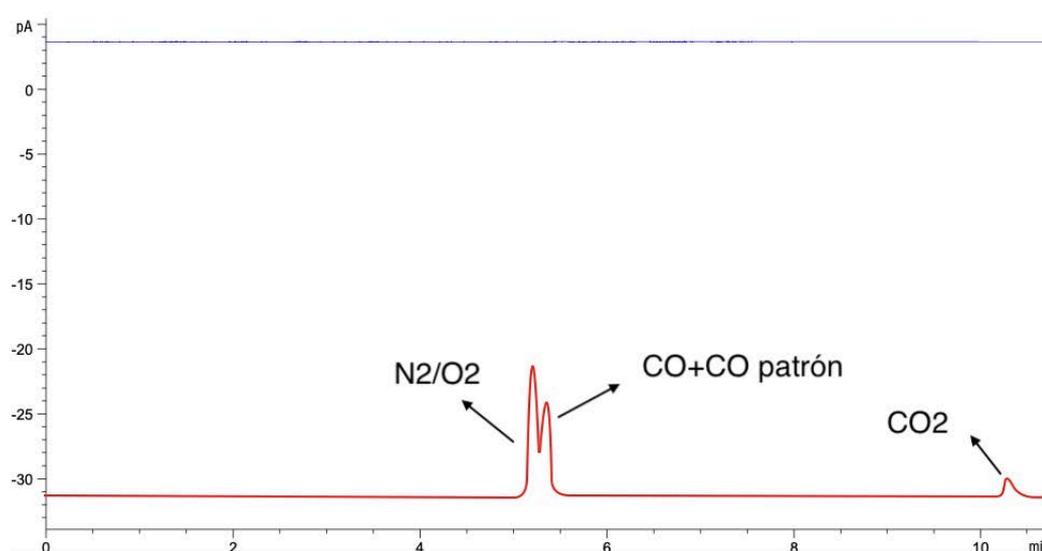


**Figura 4.6.** Cromatograma de pruebas de blancos

Una vez ensamblado el sistema de reacción propuesto, y probado la hermeticidad del mismo, se realizaron pruebas preliminares de la reacción, en primera instancia no se obtuvo ninguna señal distinta al aire y al  $\text{CO}_2$  con ninguno de los tres fotocatalizadores. En esta primera fase de pruebas se comenzó con una irradiación de  $100 \text{ mW/cm}^2$  y  $42,5 \mu\text{L/min}$  de  $\text{CO}_2$  humedecido por 50 min, basándose en experiencias previas en las que se utilizó el mismo microreactor para la fotorreducción en fase líquida. Se pensó que una de las posibles causas de no obtener productos correspondía al tiempo de reacción, ya que en distintos trabajos de investigación, como los realizados por Chen *et al.* (2020), Zhu *et al.* (2020), Shyamal *et al.* (2019) y Hou *et al.* (2017), los tiempos de reacción van desde las 3 h hasta las 16 h, por lo cual, se probó aumentando el tiempo de reacción, de tal forma que, se tomaron muestras cada 40 min durante lapso total de 7 h, esto para cada fotocatalizador, sin embargo, no se evidenció ninguna señal distinta a la del aire.

Ante la situación de no obtener productos de reacción se decidió variar el factor irradiación, debido a que se encontró que para el proceso fotocatalítico en fase gaseosa utilizando perovskitas el valor más utilizado es de  $300 \text{ mW/cm}^2$  (Huang *et al.*, 2016a). Al realizar esta modificación se logró obtener una pequeña señal adicional en el cromatograma, la cual correspondió a CO, de modo que, para cuantificarla se

utilizó un patrón de CO puro con concentración conocida, el cual se inyectó junto con el analito (ver figura ver Figura Figura 4.7). No obstante, este pico solo se evidenció utilizando  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  (para los otros dos catalizadores no se detectó esta señal).



**Figura 4.7.** Cromatograma con CO como producto de reducción.

La reducción fotocatalítica del  $\text{CO}_2$  posee mecanismos de reacción muy complejos y vías que implican un proceso de reducción con transferencia multielectrónica, con barreras altas de energía y una compleja activación y adsorción de las moléculas de  $\text{CO}_2$ . Esto hace que la selectividad hacia un producto específico sea difícil de controlar (Gao *et al.*, 2020). Existen varias vías propuestas que explican la obtención de los diferentes productos que se pueden obtener. Entre las más aceptadas se encuentran la “vía del formaldehído de  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_4$ ” y la “vía del carbeno de  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_4$ ”. Con estas dos rutas se pueden observar los intermediarios que se van generando junto con los mecanismos que pueden explicar la formación de los diferentes productos de reacción. No obstante, el primer paso crucial es la adsorción de las moléculas de  $\text{CO}_2$  en la superficie del fotocatalizador (Fu *et al.*, 2019). Cuando un electrón se transfiere a una molécula adsorbida de  $\text{CO}_2$ , se forma un radical aniónico inestable ( $\text{CO}_2 \cdot^-$ ) que requiere un potencial electroquímico alto para poder reducirse ( $-1,9 \text{ V vs NHE}$ ; Electrodo estándar de hidrógeno o NHE por sus siglas en inglés “Normal Hydrogen Electrode”). Esto representa un problema, ya que la banda de conducción de los

catalizadores tiene un potencial de reducción menor que el del radical aniónico, de modo que es un proceso altamente desfavorable (Gao *et al.*, 2020). Es por este motivo que ocurre una reducción multielectrónica, ya que si se observa, los potenciales de reducción presentes en el Cuadro Cuadro 2.1 son sustancialmente más bajos. Por ejemplo, si se toma el potencial de reducción del CO (- 0,53 V *vs* NHE), se evidencia que es 1.37 V más positivo que el potencial requerido para impulsar la reducción de un electrón de CO<sub>2</sub>.

Las vías de reacción que explican el mecanismo de reducción de CO<sub>2</sub> detallan los pasos hasta el CH<sub>4</sub>, debido a que de los posibles productos que se pueden obtener, el CH<sub>4</sub> tiene el potencial de reducción más positivo. No obstante, se tiene que tener en consideración que es un proceso con múltiples intermediarios, donde los mismos pueden ser productos, por lo que se afectan las vías de reacción (Fu *et al.*, 2019). Adicionalmente, para la generación de CH<sub>4</sub> y CH<sub>3</sub>OH por ejemplo, se necesita una transferencia de 8 e<sup>-</sup> y 6 e<sup>-</sup>, respectivamente, lo cual es más complejo que un proceso de reacción con una transferencia de 2 e<sup>-</sup> (Chang *et al.*, 2016). De tal forma que, una de las razones que podrían explicar el motivo que el CO fuese el producto obtenido es que, para la reducción hacia CO, existe una transferencia de 2 e<sup>-</sup>, de tal modo que podría corresponder a la reducción más simple y viable bajo las condiciones estudiadas, debido a la baja cantidad de electrones involucrados en la reacción.

Si bien el CO fue el único producto que se cuantificó, no se puede asegurar que este fuese el único producto de reacción ya que, aun cuando el método cromatográfico detecto hidrocarburos desde C<sub>1</sub> hasta C<sub>12</sub>, puede que la concentración que se estuviera obteniendo de alguno de ellos fuese muy baja (valor mínimo de detección es de 400 pg/mL) y no se identificara como una señal en el cromatograma. Algunos autores como Neatu *et al.* (2014) mencionan la posibilidad, al trabajar en fase gaseosa, de obtener productos de reacción no volátiles (ácido oxálico o ácido fórmico) que pueden adsorberse o depositarse en la superficie y que pueda actuar como veneno para el catalizador. Aparte de esto, hay que recordar que el oxígeno también es un producto de reacción del proceso *redox*. No obstante, este no se puede cuantificar

con la columna cromatográfica utilizada.

Como se mencionó anteriormente, solo se detectó productos de reacción cuando se utilizó el catalizador  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ . De este modo, con el sistema y las condiciones utilizadas, los fotocatalizadores  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$  y  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$  no fueron aptos para la reducción de  $\text{CO}_2$  bajo las condiciones de reacción utilizadas.

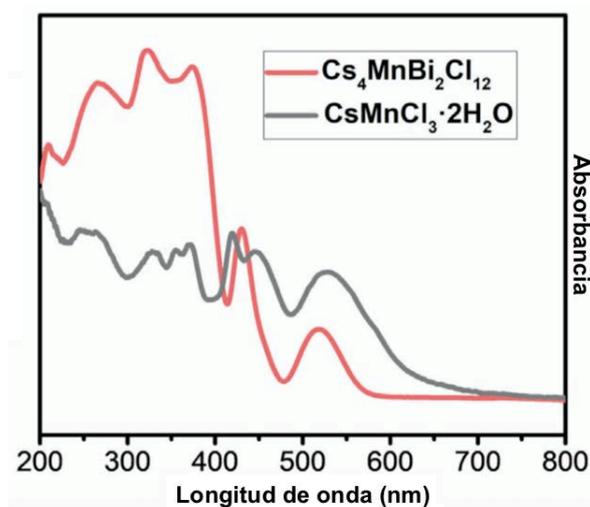
La perovskita  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$  posee la particularidad de ser un sólido del que aún se sigue estudiando sus propiedades, por lo que, no se conoce todos los componentes de su estructura de banda. Ma *et al.* (2021) reportó el valor de banda prohibida en 3,1 eV. No obstante, no se conocen los valores de la banda de valencia (*VB* por sus siglas en inglés) ni de la banda de conducción (*CB* por sus siglas en inglés). Esto plantea una dificultad ya que, no se puede saber si la *CB* tiene un valor más negativo que el potencial de reducción de  $\text{CO}_2/\text{CO}$  ni si la *VB* tiene un valor más positivo que el potencial de  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ . Al no contar con esta información no se puede afirmar o refutar que la banda es apta para la reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$  a  $\text{CO}$ . El hecho de que no se estén obteniendo productos de reacción con este catalizador, se puede argumentar desde la perspectiva de cantidad de luz que absorbe este sólido. Si se observa la Figura Figura 4.8, se puede apreciar que los mayores picos de absorbancia se presentan en las longitudes de onda correspondientes al espectro *UV*. Al utilizar luz visible, puede apreciar que la fracción absorbida y utilizada es muy baja, incapaz de llevar a cabo el proceso fotocatalítico.

Adicionalmente, al realizar el cálculo de la longitud de onda máxima de absorbancia, para la energía correspondiente a la banda prohibida del catalizador, se obtiene un valor de 400 nm, lo que corresponde justo en el límite entre espectro visible y *UV*. Este valor se calculó mediante la ecuación de Planck (Ecuación 24),

$$\lambda = \frac{hc}{E} \quad (24)$$

dónde,

$\lambda$  : Longitud de onda, m



**Figura 4.8.** Gráfico de absorbanza vs longitud de onda de la perovskita  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$  (Wei *et al.*, 2020).

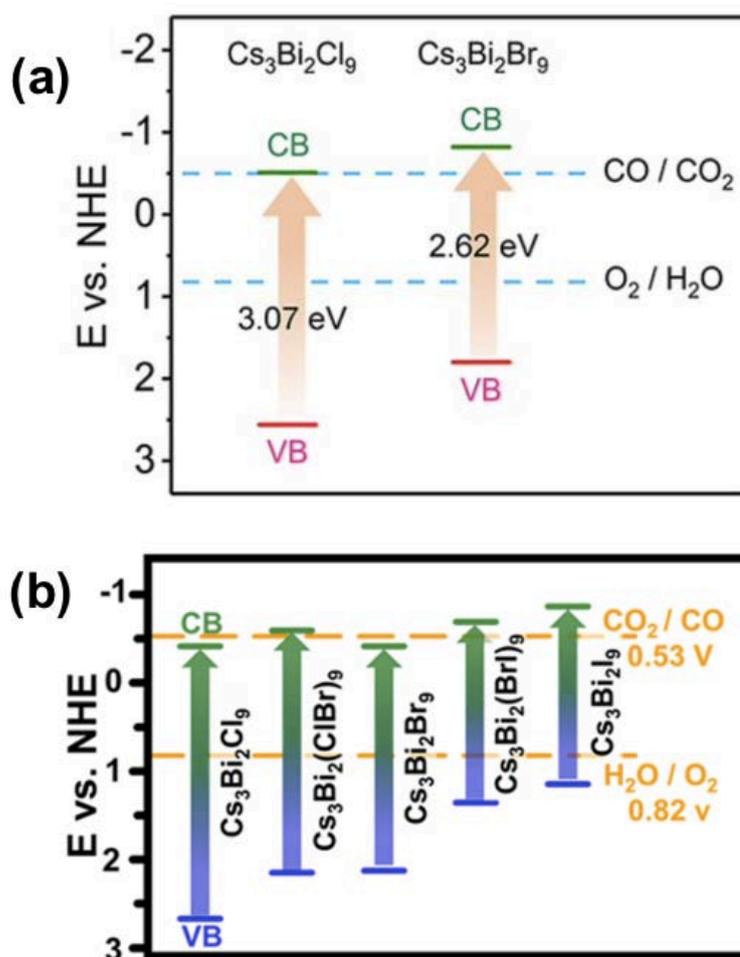
$h$ : Constante de Planck,  $\text{Ws}^2$

$c$ : Velocidad de la luz,  $\text{m/s}$

$E$  : Energía,  $\text{J}$

En cuanto al fotocatalizador  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$  y su capacidad de llevar a cabo el proceso fotocatalítico, ocurre una singularidad. Si bien, es una perovskita de la cual se tiene mayor información sobre su estructura de banda y sus parámetros electrónicos, existen diferencias en los valores registrados por diferentes autores. Lo anterior se evidencia en los trabajos realizados por Sheng *et al.* (2020) y Wu *et al.* (2021), en los cuales, se realizó la fotoreducción con distintas perovskitas. En el primer caso, los investigadores registraron una banda prohibida de 3,07 eV, con una  $VB$  de -2,56 eV. Mientras que en el otro trabajo, se listó un valor de 3,08 eV y -2,67 eV, para la banda prohibida y la banda de valencia, respectivamente. El valor de banda prohibida prácticamente es el mismo, no obstante, en el valor de  $VB$  si distan entre sí. Aun cuando la diferencia no es muy grande (0,11 eV), esto si es de tomar en consideración, ya que, tal como se evidencia en la Figura Figura 4.9, este cambio en la posición de la  $VB$  se traduce en que la  $CB$  esté por encima, o no, del potencial de reducción de  $\text{CO}_2$  a  $\text{CO}$ , lo que, teóricamente indica si la banda prohibida

del catalizador es apta para la fotocatalisis. Adicionalmente, Pradhan *et al.* (2020) reportó un valor de 3,03 eV para la banda prohibida y -2,69 eV para la *VB*. Si es importante de mencionar que en el trabajo efectuado por Sheng *et al.* (2020) si se logró hacer la fotoreducción del  $\text{CO}_2$  con luz visible.

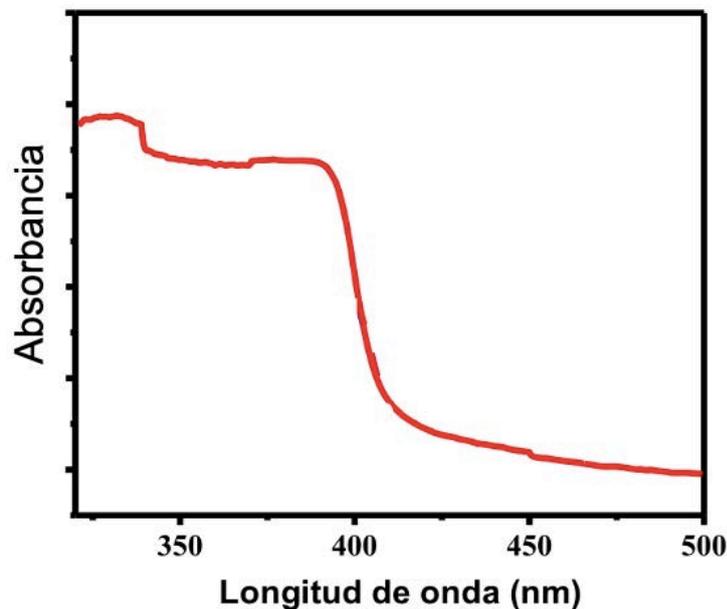


**Figura 4.9.** Comparación y discrepancia en los valores de banda, respecto al electrodo normal de hidrogeno (NHE por sus siglas en inglés), para el catalizador  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ :(a) Sheng *et al.* (2020) y (b)Wu *et al.* (2021).

Con la información anterior sobre la estructura de banda, con lo que si se tiene certeza es que, la *CB* esta muy cerca del potencial de reducción del  $\text{CO}_2$  a  $\text{CO}$ , por lo cual, bajo las condiciones de estudio utilizadas, puede que se estuviera dando una recombinación de los pares electrón/hueco generados impidiendo que suceda el proceso de fotocatalisis.

Si se analiza el catalizador  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$  desde las propiedades fotolumínicas, su mayor

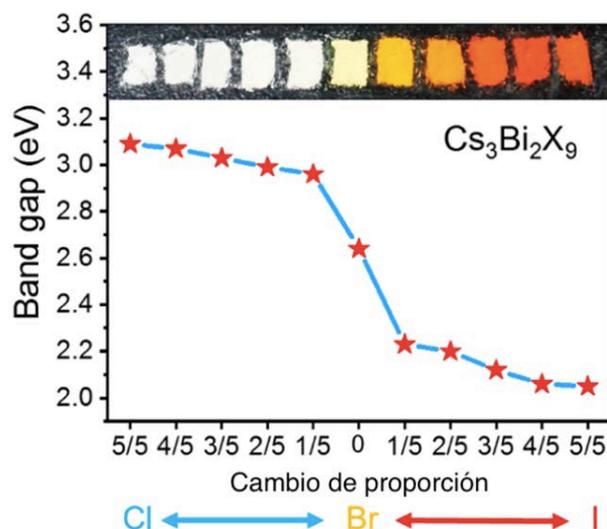
absorbancia se da en las longitudes de onda inferiores a 400 nm. Esto se puede apreciar en la Figura Figura 4.10. Una vez que se encuentra en el espectro visible, su absorbancia decae considerablemente, lo que puede incurrir en un bajo aprovechamiento de la irradiación lumínica proporcionada, generando pocos sitios fotoactivos. Al calcular la longitud de onda máxima de absorbancia, análogo a como se hizo con la perovskita  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$ , se obtiene un valor apenas superior a los 400 nm, lo cual, muestra que la fracción de luz visible aprovechable es baja.



**Figura 4.10.** Gráfico de absorbancia vs longitud de onda para la perovskita  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$  Tailor *et al.* (2021).

Con la perovskita  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ , que fue con el catalizador que se obtuvo resultados, se puede constatar que la banda prohibida de este semiconductor es capaz de reducir fotocatalíticamente el  $\text{CO}_2$  (ver Figura Figura 4.9), ya que, su  $VB$  y su  $CB$  están por debajo y por encima de los potenciales de reducción del  $\text{CO}_2/\text{CO}$  y  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ , respectivamente. Además, si se revisa su valor de banda prohibida, se evidencia que la misma es de 2,01 eV (Wu *et al.*, 2021), lo cual indica que es una banda más angosta en comparación con los otros dos catalizadores estudiados. De esta manera, se requiere una menor cantidad de energía para generar los pares electrón-hueco. Yao *et al.* (2019) mostró la evolución de la banda prohibida, así como el cambio de coloración de blanco a rojizo, al sustituir proporcionalmente los átomos de cloro

por átomos de yodo (ver Figura Figura 4.11). Este comportamiento decreciente del valor de banda prohibida esta relacionado al cambio estructural en la perovskita, ya que se pasa de una estructura 1D ortorrómbica a una estructura 0D hexagonal.

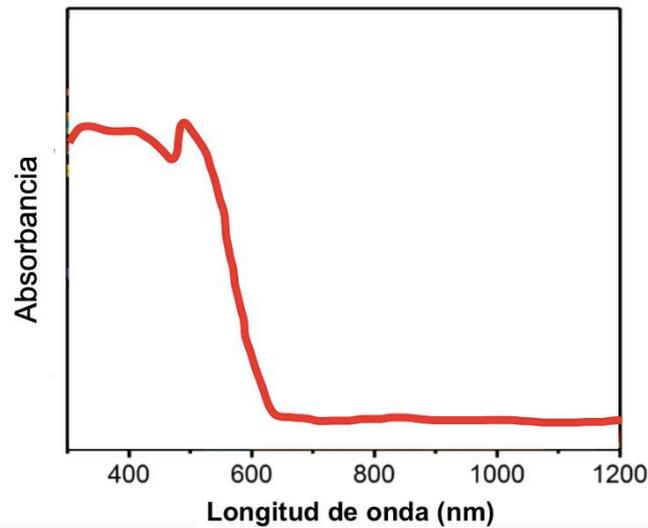


**Figura 4.11.** Evolución de la banda prohibida conforme al cambio de Cl por I (Yao *et al.*, 2019)

Al calcular la longitud de onda máxima de absorbanca, se obtuvo un valor de 600 nm, la cual es una longitud de onda perteneciente al espectro visible. Como complemento, si se observa la Figura Figura 4.12, se puede apreciar que este sólido si presenta una mayor absorbanca en el espectro visible, en donde posterior a los 600 nm empieza a decrecer, por lo que puede aprovechar un mayor porcentaje de energía proveniente de la luz visible.

#### 4.5. Análisis del diseño de experimentos

Una vez listo el sistema de reacción, así como los factores que se deseaban analizar, con sus respectivos niveles determinados, se procedió a efectuar el diseño de experimentos. Como se detalla en la sección de metodología, se siguió un diseño Taguchi L9 con tres factores y tres niveles, tomando como variable respuesta la concentración de CO obtenida. Para este estudio se seleccionó la opción de señal/ruido "más grande es mejor" teniendo en cuenta que es deseable una concentración alta, lo



**Figura 4.12.** Gráfico de absorbanza vs longitud de onda para la perovskita  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  (Yao *et al.*, 2019).

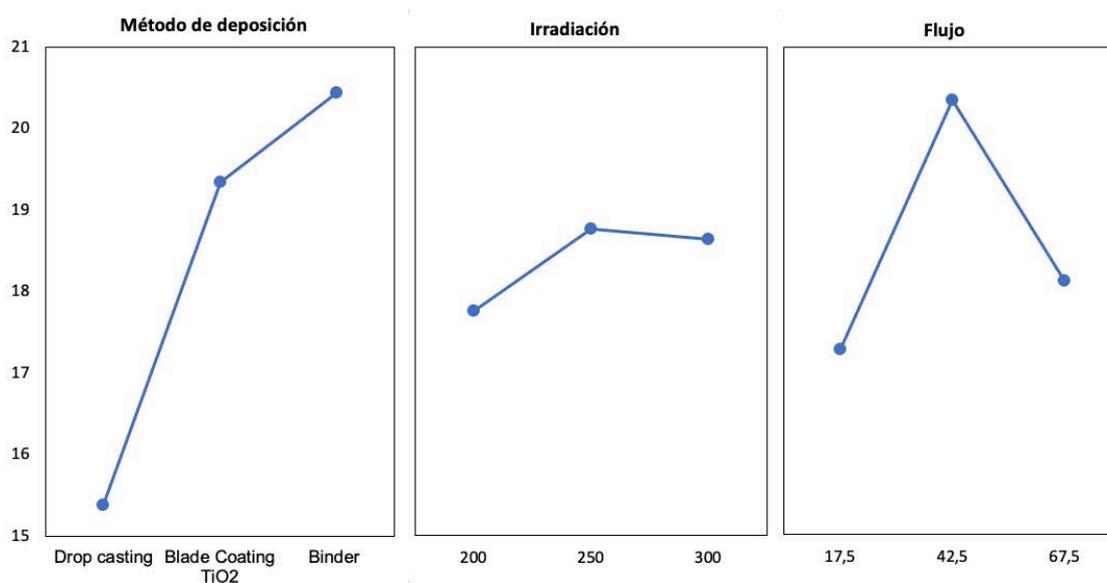
cual, indicaría una mayor cantidad producto de reacción. Cabe resaltar que el montaje del método Taguchi, así como, los cálculos del análisis de varianza (ANOVA) se efectuaron mediante la ayuda de la herramienta computacional MiniTab. En el Cuadro Cuadro 4.4 se muestran las concentraciones promedio de CO obtenidas en las corridas experimentales.

**Cuadro 4.4.** Cálculo de concentración promedio de CO, a partir de la curva de cuantificación, para las dos réplicas.

Patrón	Concentración CO, $C_{CO}/(\text{mol}/\text{m}^3)$
I	3,672
II	6,990
III	7,907
IV	13,37
V	6,930
VI	8,592
VII	9,400
VIII	13,44
IX	9,216

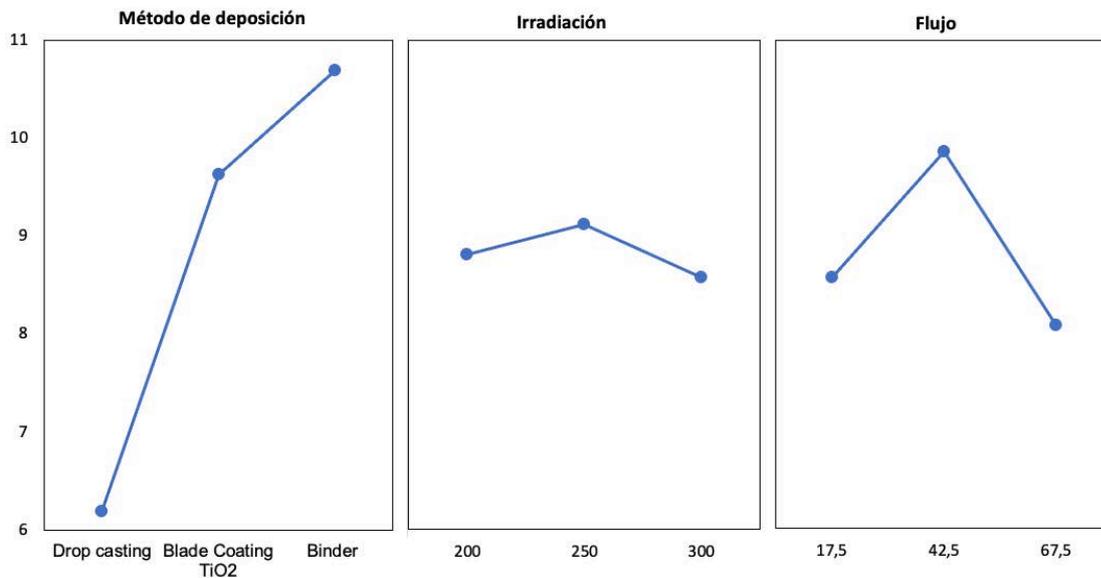
Como parte de los primeros resultados del diseño de experimentos Taguchi se presentan las Figuras Figura 4.13 y Figura 4.14, las cuales corresponden a las gráficas de media de relación señal/ruido y media de medias respectivamente. Si se observan

las Figuras Figura 4.13 y Figura 4.14 se puede apreciar la influencia que tiene cada factor en la respuesta media y en la relación de señal/ruido. Mediante las gráficas obtenidas, se pudo determinar el mejor nivel para cada factor. Esto se realizó seleccionando el nivel que presentó el punto más alto en la gráfica. Adicionalmente, mediante esta herramienta visual se pudo comparar la magnitud relativa de los efectos de cada factor, esto gracias a las pendientes generadas entre cada nivel.



**Figura 4.13.** Influencia del tipo de deposición, intensidad de la radiación y flujo en la relación señal/ruido.

De acuerdo a lo mencionado anteriormente, el mejor nivel para el factor de método de deposición corresponde al uso de *binder*, ya que, tanto para la gráfica de medias como la relación señal/ruido, presenta el punto más elevado. De forma análoga, para los otros dos factores, irradiación y flujo, sus puntos más altos se presentan al utilizar los niveles de 250 mW/cm<sup>2</sup> y 42,5 μL/min, respectivamente. El seleccionar estos niveles se traduce en primera instancia en la mejora de la variable respuesta, en este caso la concentración de CO y, en segunda instancia, mediante el estadístico de relación señal/ruido, elegir los niveles con los puntos más altos permite el alcance de los mejores resultados del proceso bajo las condiciones no controladas, conocidas comúnmente como ruido. También es posible destacar que, por las pendientes presentadas, el factor de deposición es el que presenta una mayor influencia relativa en la respuesta, ya que, existe una diferencia muy marcada en sus niveles, especialmen-



**Figura 4.14.** Influencia del tipo de deposición, intensidad de la radiación y flujo en las medias de la concentración de CO.

te en el método drop casting, el cual, se encuentra muy por debajo en comparación a los otras dos técnicas. En cuanto al factor de irradiación, es el que muestra una menor influencia relativa, ya que, las pendientes entre niveles son bajas, los niveles se mantienen muy cercano a la línea puntuada que representa la media.

Para complementar el diseño de experimentos Taguchi, y determinar la significancia en la media de los factores, se llevó a cabo un análisis estadístico ANOVA para los valores de medias. Los resultados se muestran en el Cuadro Cuadro 4.5

**Cuadro 4.5.** Análisis de varianza de los factores de estudio.

Fuente	GL	SC Ajuste	MC Ajuste	Valor F	Valor p
Deposición	2	66,298	33,1488	4,43	0,039
Irradiación	2	0,901	0,4507	0,06	0,942
Flujo	2	10,137	5,0685	0,68	0,528
Error	11	82,340	7,4854		
Total	17	159,675			

Para este análisis se parte de la hipótesis nula de que todas las medias de los niveles de los factores son iguales, mientras que la hipótesis alternativa establece que al menos una de ellas es diferente. Por lo tanto, observando que el valor p para el

factor de método de deposición es menor a 0,05, se puede afirmar estadísticamente, con un nivel de confianza del 95 %, que este factor es significativo, mientras que el factor de irradiación y flujo son no significativos. Este análisis estadístico viene a complementar lo que se observó en las gráficas de efectos principales del método Taguchi L9, en donde, visualmente en los niveles del factor de método de deposición existe una discrepancia importante.

Con lo anterior, se evidencia que modificar el método de deposición tuvo un efecto significativo en la respuesta. A partir del análisis del método de Taguchi, el nivel que mejor respuesta presentó sobre la concentración de CO, correspondió al uso del *binder*. Uno de los motivos de este comportamiento, se puede atribuir a que la adición de este compuesto adherente pudo proporcionarle la fuerza mecánica necesaria al catalizador para una mejor adherencia al sustrato, así como, una mayor resistencia a pérdidas del catalizador por desgaste (Choudary *et al.*, 1999). En el caso del método de TiO<sub>2</sub> por blade coating, que se encuentra por encima del nivel presentado por el método de drop casting, esto se puede deber a que la pasta de TiO<sub>2</sub> generó un tipo de dopado al catalizador, el cual pudo causar una sensibilización a la perovskita, ampliando su fotoactividad. Adicionalmente, al realizar el spin coating con esta pasta, se pudo generar una mayor rugosidad en la superficie del sustrato. De modo que estas irregularidades en la superficie donde se encontraba el catalizador, pudieran generar una mayor turbulencia en el flujo favoreciendo la transferencia de masa.

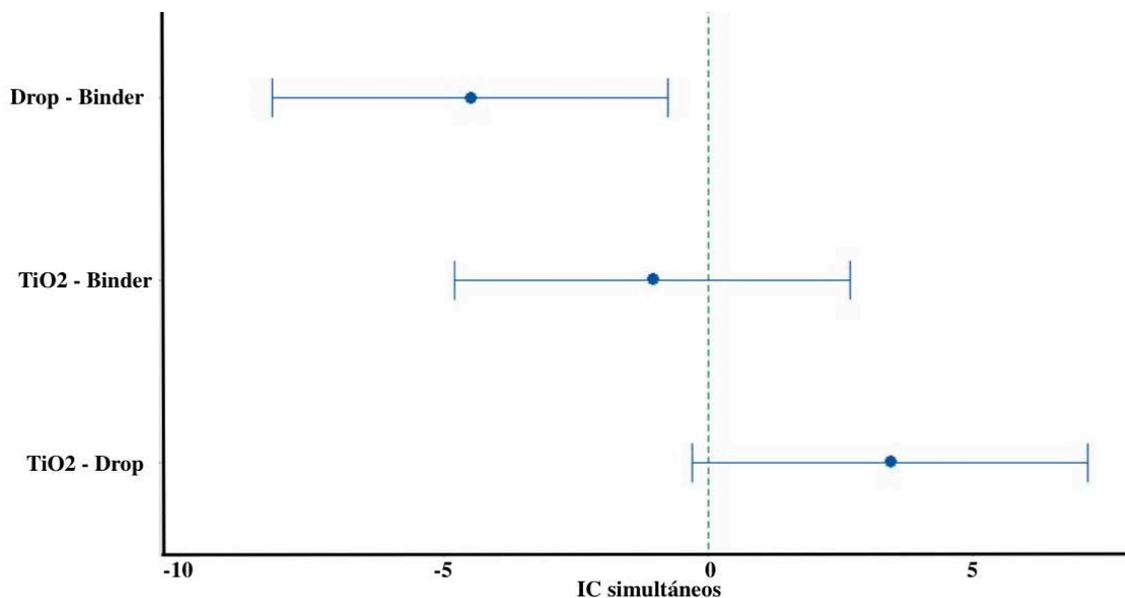
Con el fin de conocer cuales de las medias son estadísticamente distintas, para el factor de método de deposición, se implementó la prueba de Tukey. La prueba utiliza un valor considerado como la diferencia mínima entre las medias muestrales, dos a dos, para comprobar si existen diferencias con respecto a la media poblacional al nivel de significancia fijado (Martínez y González, 2014). En el Cuadro Cuadro 4.6 se presentan los resultados obtenidos.

Para conocer si las medias son significativamente diferentes, se tiene que observar la agrupación. Si no se comparte un elemento en común, se puede afirmar que las medias de estos niveles son estadísticamente distintas. Por lo tanto, si se

**Cuadro 4.6.** Comparaciones en parejas para la prueba Tukey.

Método	Número de datos	Media	Agrupación	
Binder	6	10,684	A	
TiO <sub>2</sub>	6	9,6298	A	B
Drop	6	6,1895		B

observa el Cuadro Cuadro 4.6, se puede apreciar que los niveles que no comparten un elemento en común. Para la columna de agrupación, son el método binder y el método drop casting, de modo que, se puede afirmar con un 95 % de confianza que las medias entre estos dos métodos son estadísticamente distintas. Estos mismos resultados se pueden interpretar de forma visual mediante una gráfica de interacción, esta se muestra en la Figura Figura 4.15. De forma visual, se puede conocer si las medias de dos niveles son significativamente diferentes, si su intervalo no contiene el cero. Por lo cual, apreciando la gráfica de la Figura Figura 4.15, el intervalo que no atraviesa la línea del cero corresponde al par de métodos drop casting-binder.

**Figura 4.15.** Gráfica de interacción para la prueba Tukey.

A partir de lo anterior, se determinó que no existe diferencia estadística, entre las medias del método binder y el blade coating. No obstante, se selecciona el método binder al ser más sencillo su aplicación sobre el sustrato, ya que, para el método con la pasta de TiO<sub>2</sub> requiere un tratamiento previo de rampas temperaturas, lo que

hace menos práctica su aplicación.

En cuanto a los factores que resultaron no significativos, se puede deber a que los niveles asignados a los factores fueran estrechos, de modo que, la diferencia entre lo que pasa en un nivel y otro es prácticamente imperceptible para la variable respuesta. Se tiene como experiencia previa el trabajo realizado por Santamaría (2019), en donde estos factores resultaron significativos para el proceso de fotoreducción de  $\text{CO}_2$  en fase líquida, evidenciando que si corresponden a factores principales para este proceso de reducción, de tal forma que, para buscar evidenciar el efecto de los mismos en este proceso sería necesario ampliar los niveles seleccionados para que se pueda evidenciar un efecto en la respuesta.

Es de importancia comprobar los supuestos del modelo, para esta se proporciona las gráficas de análisis de residuos (Ver Apéndice II). El primer supuesto del modelo que se comprobó es que los residuos están distribuidos normalmente. Para esto, se hizo uso de la gráfica de probabilidad normal, donde se puede observar que los puntos siguen un comportamiento aproximadamente lineal. Adicionalmente, este comportamiento normal se verificó con la prueba de Anderson-Darlin. El valor p dio un valor 0,120 lo cual es mayor a 0,05, por lo que se aceptó la hipótesis de que los datos siguen una distribución normal. Para el supuesto de distribución aleatoria y varianza constante, se examinó la gráfica de varianza constante, donde no se evidenció un patrón en los puntos y, en adición, estos se distribuyeron aleatoriamente a ambos lados del cero, por lo cual se cumplió con el supuesto. El último supuesto que se comprobó fue el de independencia entre observaciones, en donde no se observó ninguna tendencia, ciclo o cambio en la gráfica de distribución aleatoria, por lo que, se satisfizo este supuesto.

Un parámetro de importancia para procesos fotocatalíticos consiste en el rendimiento de reacción (R). Este representa la cantidad de la especie producida por unidad de tiempo y por unidad de masa del catalizador. Por lo tanto, para este caso, establece una relación entre el flujo molar de CO, en horas, por gramos de fotocatalizador depositado. De modo que, tanto la concentración de CO, como el flujo de alimentación al reactor, son factores que van a afectar el rendimiento. Al

registrar el rendimiento mediante estas unidades, se permite realizar comparaciones directas entre distintos sistemas de reacción. En el Cuadro Cuadro 4.7 se presentan los valores del rendimiento de reacción promedio para los tres métodos de deposición utilizados. Se puede observar que el mayor rendimiento se obtiene al utilizar el método de deposición binder. Esto es de esperar ya que es el método con el cual se obtuvo en promedio una mayor concentración de CO.

**Cuadro 4.7.** Resultados del rendimiento promedio para cada método de deposición.

Método de deposición	Concentración promedio CO, $C_{CO}/(\text{mol}/\text{m}^3)$	Rendimiento de CO, $R_{CO}/(\mu\text{mol}/\text{g}_{cat} \text{ h})$
Drop casting	6,189	731,24
TiO <sub>2</sub> Blade coating	9,629	969,14
Binder	10,684	1030,5

En el Cuadro Cuadro 4.8 se muestran algunos valores de rendimientos en investigaciones realizadas para este mismo proceso fotocatalítico. Si se comparan los valores obtenidos con los valores registrados por los distintos autores, se evidencia que en la mayoría de los casos los rendimientos obtenidos en este trabajo son superiores, lo que refleja que el sistema de reacción planteado presenta resultados favorables para la reducción de CO<sub>2</sub>.

**Cuadro 4.8.** Rendimientos de producción de CO reportados en la literatura.

Catalizador	Rendimiento de CO, $R_{CO}/(\mu\text{mol}/\text{g}_{cat} \text{ h})$	Fuente
Cs <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> Br <sub>9</sub>	510	(Lu <i>et al.</i> , 2020)
SrTiO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	3370	(Kang <i>et al.</i> , 2014)
Co-CsPbBr <sub>3</sub> /Cs <sub>4</sub> PbBr <sub>6</sub>	239	Mu <i>et al.</i> (2019)
CsPbBr <sub>3</sub>	431	(Chen <i>et al.</i> , 2020)
Sr-NaTaO <sub>3</sub>	352	(Nakanishi <i>et al.</i> , 2017)
Cs <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> I <sub>9</sub>	1030	Este trabajo

## 4.6. Propuesta de una cinética de reacción preliminar y simulación CFD

El hecho de poder obtener una expresión cinética del proceso de reducción de  $\text{CO}_2$  sobre el catalizador, es una adición de gran valor para el proyecto. Si bien es una expresión preliminar, esta es un insumo para futuros proyectos que quieran estudiar esta fotoreducción.

En el desarrollo de este proyecto, el objetivo de la simulación correspondió a la determinación de los parámetros cinéticos en la fotocatalisis del  $\text{CO}_2$ , utilizando perovskitas de bismuto como catalizadores. Esto se logró tomando como insumo los datos recolectados mediante experimentación y ajustándolos a la simulación. Fue necesario utilizar un algoritmo de optimización, de modo que se estableciera una relación entre la simulación y los experimentos, de tal forma que los valores obtenidos describan de manera certera el proceso de reacción. Cabe mencionar que la simulación se limita al paso del fluido en el microreactor, ya que es el único espacio en el sistema donde puede ocurrir la reducción del  $\text{CO}_2$ .

### 4.6.1. Calidad de Malla

Siguiendo la metodología expuesta en la sección anterior se obtuvo la malla requerida para la simulación computacional, la cual está dividida en tres secciones. Esta se puede apreciar en la Figura 4.16.

Fue primordial verificar la calidad de la malla generada, para esto se recurrió a revisar en primera instancia la relación de aspecto en las celas de la malla generada (ver Figura 4.17). Se puede apreciar en el reporte generado que la gran mayoría de elementos se encontraron entre 1 y 2, registrando un valor mínimo de 1,1776, un valor máximo de 8,8607 y un valor promedio de 1,7987. Teniendo en consideración que el valor ideal es 1, y que entre más alejado de este valor esté la relación de aspecto, peor será la calidad de malla, se puede concluir que bajo este criterio, que se contó con una malla de calidad para la simulación.

En cuanto al criterio de oblicuidad para la malla generada se obtuvo un valor mínimo

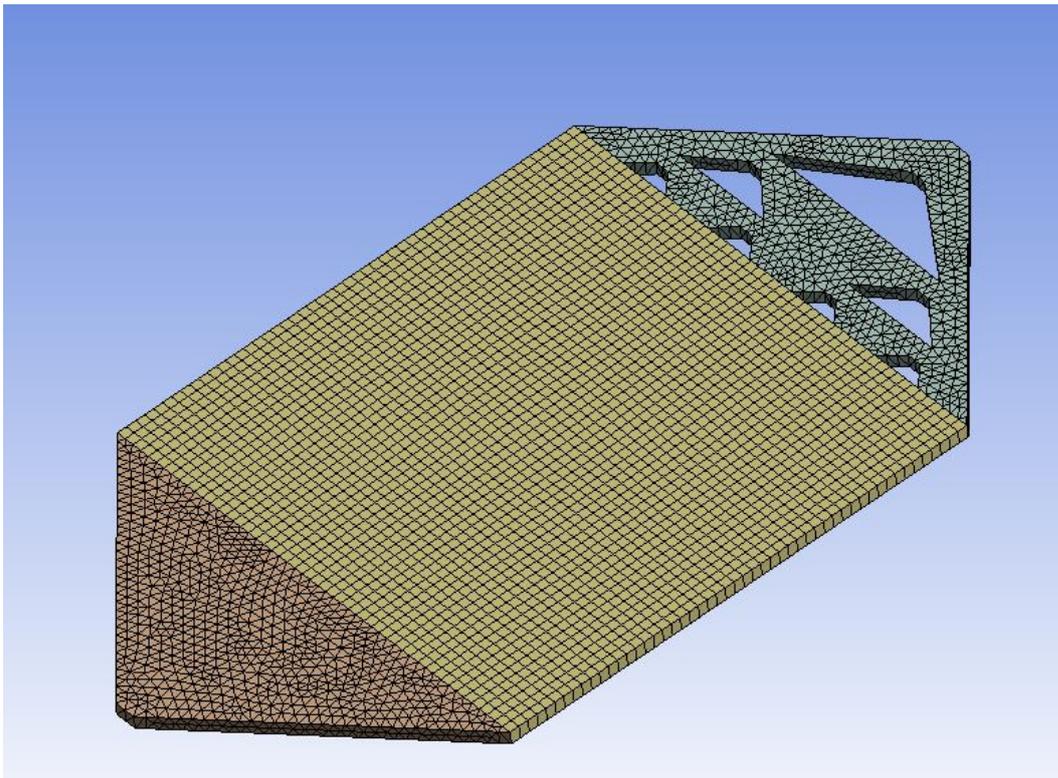


Figura 4.16. Malla generada para la simulación.

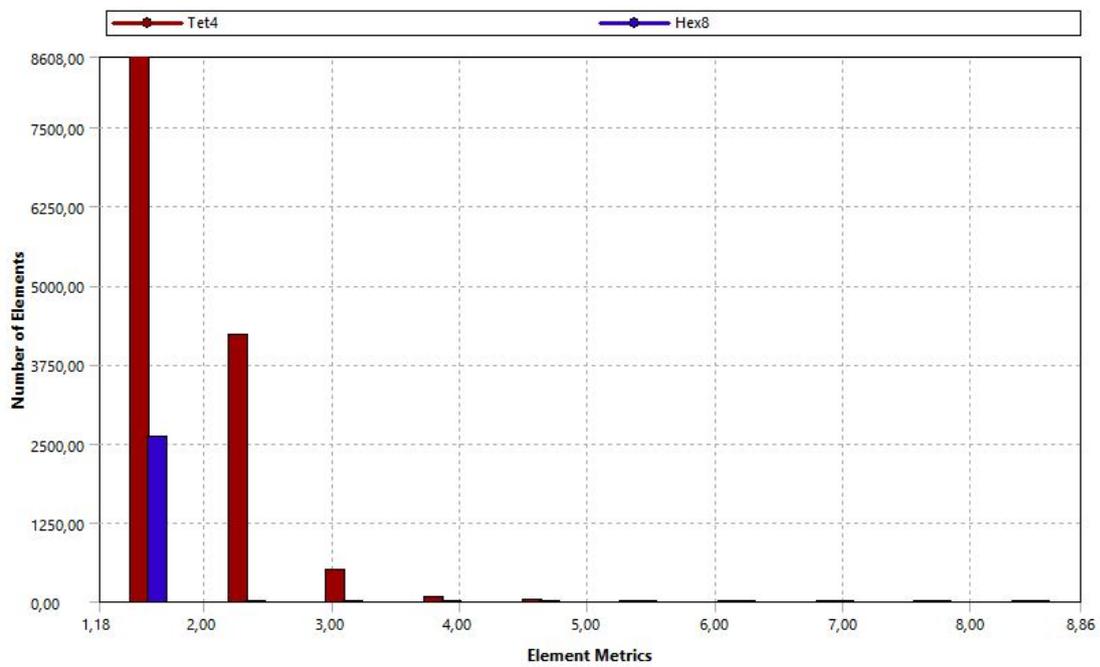


Figura 4.17. Gráfica de relación de aspecto.

de 0,00154 y un valor máximo de 0,7873. La distribución de los demás elementos se puede observar en la Figura Figura 4.18. Para la sección donde estaban las celdas hexaédricas, que es justo la sección donde se llevó a cabo el proceso de reacción, las celdas tienen valores entre 0 y 0,1, lo cual corresponde a un mallado de alta calidad. De modo general, la malla contó con 9161 nodos y un total de 15989 elementos, con un valor promedio de oblicuidad de 0,2044. Si se observa el Cuadro Cuadro 2.5, se puede afirmar que, bajo este criterio se contó con una malla de calidad apta para el proceso de simulación.

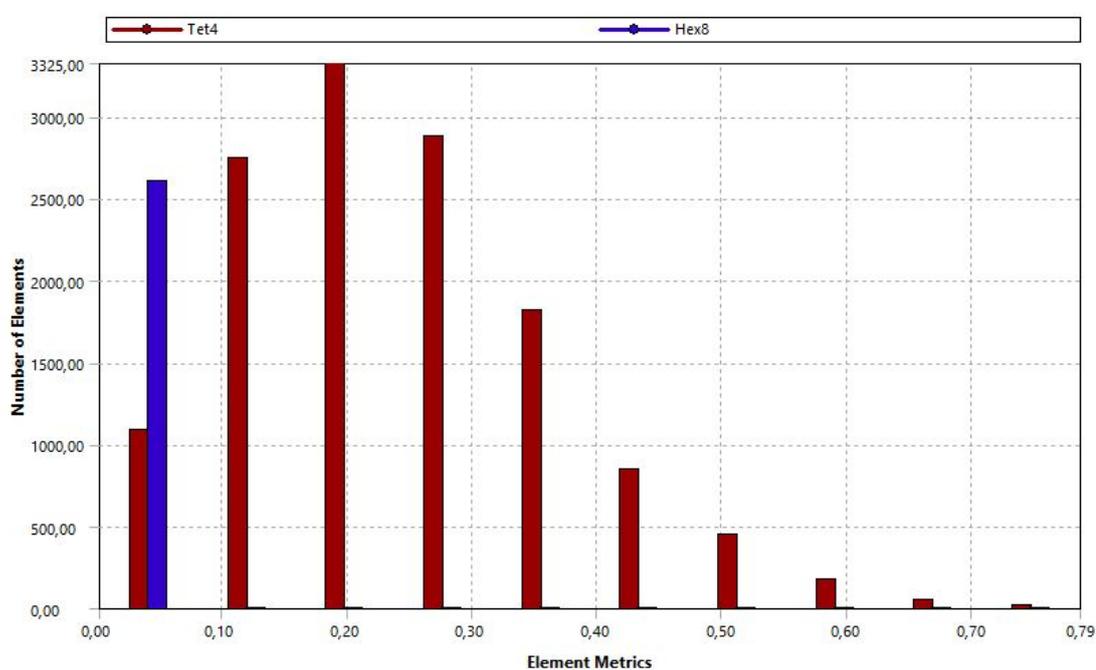


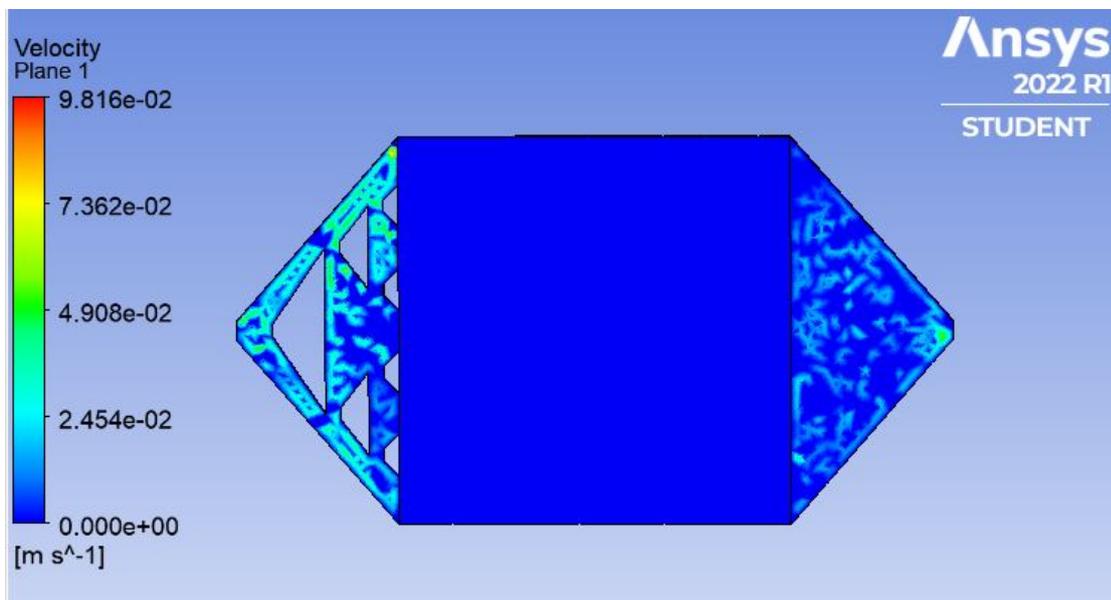
Figura 4.18. Gráfica de oblicuidad.

#### 4.6.2. Resultados de la simulación

Los resultados de la simulación CFD que se muestran en esta sección, corresponden a los valores obtenidos utilizando los parámetros optimizados de la Ecuación 20.

Como parte inicial de los resultados que se obtuvieron de la simulación del proceso, se comprobó uno de los supuestos utilizados inicialmente para el modelado físico de la simulación. Se había partido de suposición que el flujo a través del microreactor del tipo de régimen laminar. Para esto, es importante notar que la velocidad máxima

en el reactor se dio justo en la entrada del mismo, tal como se puede observar en la Figura 4.19. Conociendo que el número de Reynolds, el cual sirve como un indicador para determinar el régimen de flujo, es directamente proporcional a la velocidad, su valor máximo se va a dar justo en la zona de la entrada del microreactor. El programa Ansys tiene la función para calcular este parámetro. Justo para la zona de mayor velocidad, con el mayor flujo volumétrico utilizado, el número de Reynolds corresponde a 3,843, lo cual es señal que, en efecto, se está en presencia de un flujo laminar.

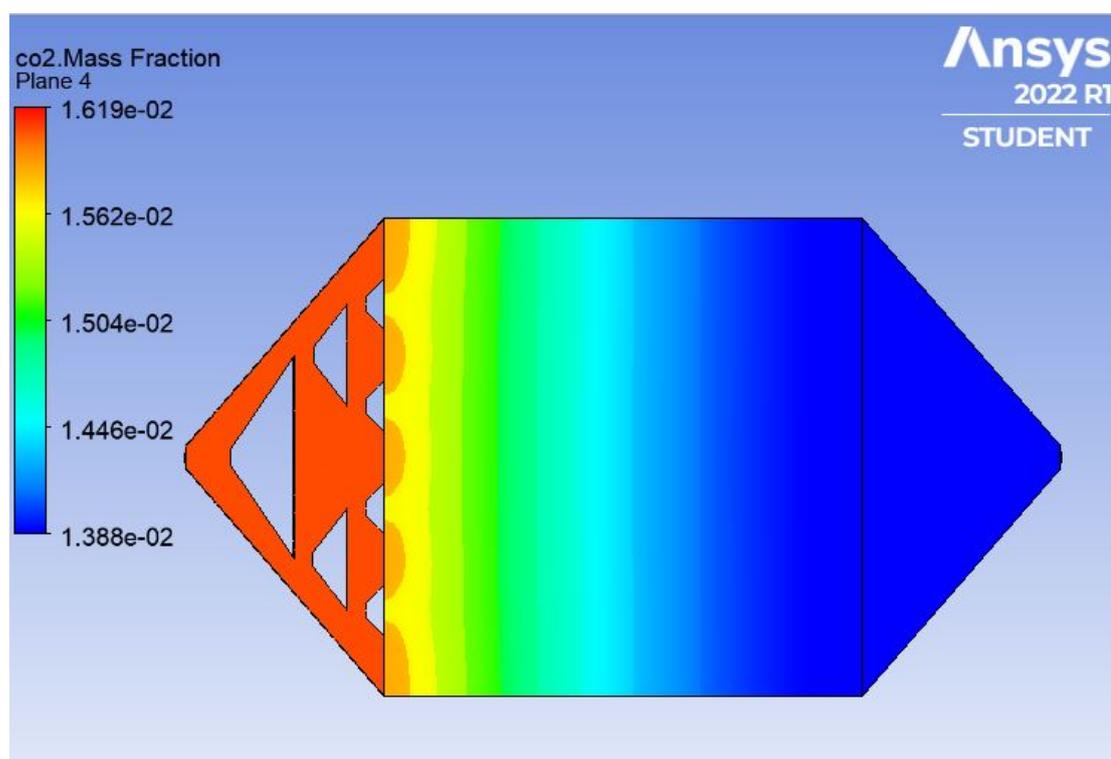


**Figura 4.19.** Perfil de velocidad en el microreactor.

De la Figura 4.19 se puede apreciar varios detalles. En primera instancia, el flujo siguió el camino donde se le presentó menor resistencia, de modo que en la sección de entrada donde hay una geometría de distribución de flujo, las mayores velocidades se presentan en los canales externos de la distribución, mientras que en los canales interiores las velocidades registradas fueron menores. Adicionalmente, se puede apreciar que la velocidad al llegar a la parte central del reactor, donde ocurre el proceso de reacción, disminuye considerablemente y después, al llegar a la zona de salida, vuelve a aumentar el valor de este parámetro.

A partir de la simulación computacional, se pudo conocer el comportamiento de los perfiles de concentración de las especies involucradas. De modo que, se pudo observar

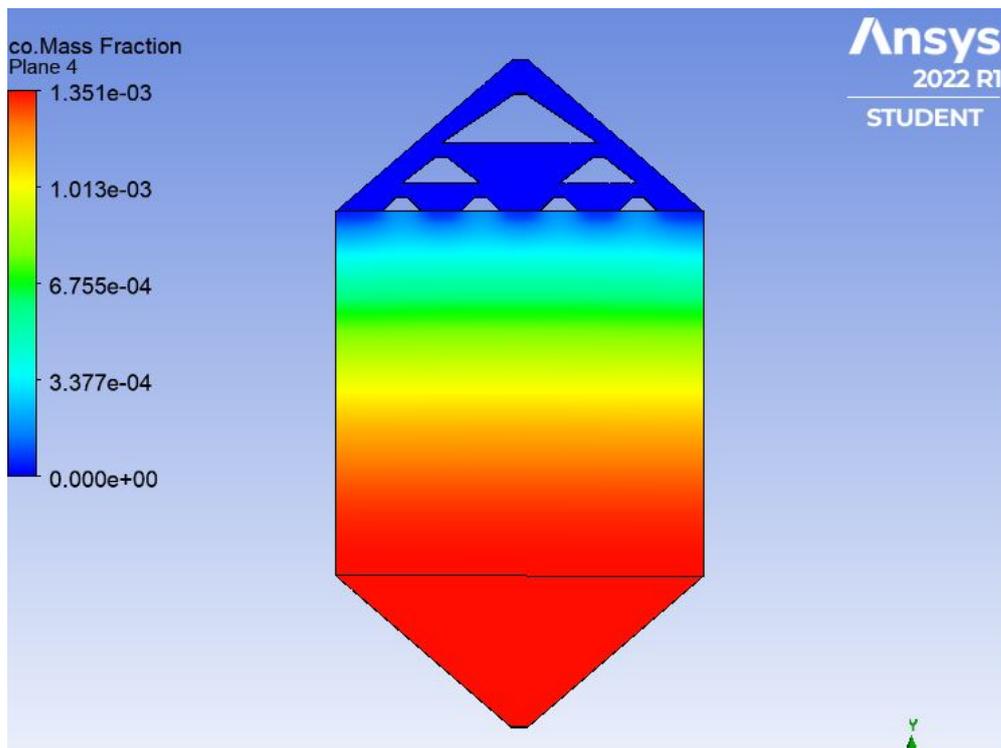
como las especies van cambiando, debido a la reacción que esta ocurriendo, conforme atraviesan el reactor. En la Figura 4.20 se puede observar el cambio que se presentó en la fracción másica del  $\text{CO}_2$ . En la primera sección del microreactor se encuentra la mayor cantidad de esta especie. Conforme entra a la sección media, esta especie empieza a reaccionar, de modo que va a ir disminuyendo su concentración dando paso a la generación de  $\text{CO}$ . En la parte de salida del reactor es donde se evidencia la menor presencia de  $\text{CO}_2$ .



**Figura 4.20.** Cambio en la fracción másica de la especie  $\text{CO}_2$  a lo largo del microreactor.

Para el caso del  $\text{CO}$ , que es la especie resultante del proceso de reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$ , este siguió un comportamiento inverso al presentado por el  $\text{CO}_2$ . Lo anterior se puede apreciar en la Figura 4.21. De modo que, su aparición comenzó hasta en la sección media del microreactor. Esto era esperable, ya que hasta esta sección se empieza a dar el proceso de reducción, por lo que anterior a este punto no es posible tener presencia de esta especie. La mayor cantidad de  $\text{CO}$  se acumuló en la salida del reactor. Este mismo patrón se observó al utilizar los tres diferentes flujos propuestos, así como, los tres niveles de intensidad lumínica, por lo

que solo se presenta el patrón generado utilizando el flujo de  $42,5 \mu L/min$  y una irradiación de  $250 mW/cm^2$ . Es importante destacar que una de las suposiciones que se realizó es que el factor de irradiación se tomó igual para toda la superficie de reacción, de modo que se asume que, sin importar en que posición del catalizador se esté, el valor de irradiación se mantiene constante. Esto acorde al proceso experimental que se llevo a cabo, donde la fuente de luz es una lampara que no se alteró su intensidad durante el desarrollo de las corridas.



**Figura 4.21.** Distribución de la fracción másica de la especie CO al interior del microreactor.

Con la simulación fue posible recrear las condiciones a las cuales se sometió el sistema de reacción, por lo cual es posible comparar lo obtenido de forma experimental y mediante simulación. Esto se hace contemplando los valores de los parámetros cinéticos ya optimizados. Lo anterior se presenta en el Cuadro Cuadro 4.9.

Como se puede apreciar en el Cuadro Cuadro 4.9, el error relativo se mantiene inferior al 9%. Si bien, hay una diferencia entre las concentraciones obtenidas, es un error relativamente bajo, por lo cual se considera que el modelo computacional propuesto representa de forma acertada el proceso real, bajo las condiciones pro-

**Cuadro 4.9.** Comparación de las concentraciones de *CO* obtenidas experimentalmente y por simulación.

Corrida	Concentración experimental, $Cn_E / (\text{mol}/m^3)$	Concentración simulada, $Cn_S (\text{mol}/m^3)$	Error relativo, $E_r / (\%)$
VII	9,4004	10,026	6,239
VIII	13,4361	12,386	7,815
IX	9,2160	10,065	8,435

puestas. Esto puede ser de gran utilidad para el estudio de diferentes parámetros en el interior del reactor, que en el proceso real son difíciles de monitorear, tal como temperatura, presión, distribución de flujo, turbulencia, entre otros. Adicionalmente, conociendo que la simulación representa de forma adecuada el proceso, es posible dar una estimación de la concentración de *CO* que se puede obtener bajo ciertas condiciones.

#### 4.6.3. Resultados del algoritmo de optimización

Siguiendo los pasos de resolución del algoritmo, se logró obtener el valor de  $k_a$  que minimiza la función objetivo. La convergencia del algoritmo se presentó luego de 14 iteraciones. Este número se debe a que se parte de valores iniciales relativamente cercanos al valor optimizado, lo que se traduce en un menor número de iteraciones. Se utilizó como criterio de parada del algoritmo una tolerancia de  $1 \times 10^{-4}$ , de modo que las iteraciones se detuvieron una vez que la diferencia de cuadrados fuera igual o menor a este valor.

Una vez que fue posible determinar  $k_a$  fue posible obtener el valor de  $\alpha$  y  $k$  de la Ecuación 19. Esto se logró mediante la realización de un regresión no lineal, utilizando los distintos valores de intensidad lumínica, con sus respectivas concentraciones. De la regresión se obtuvo un coeficiente de determinación ( $R^2$ ) de 0,9865. Si se tiene en consideración que entre más cercano  $R^2$  esté de 1 mejor es el ajuste, se puede afirmar que hay un buen ajuste de los datos al modelo propuesto.

A partir de la simulación computacional del proceso, así como de la implementación del algoritmo Nelder-Mead, se propone una velocidad de reacción para la reducción

fotocatalítica de  $\text{CO}_2$ , utilizando como fotocatalizador la perovskita  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ , que sigue la expresión mostrada en la Ecuación 25.

$$-r = 1,5067 \times 10^{-4} I^{0,1567} (C_{n\text{CO}_2}) \quad (25)$$

Con la obtención de esta expresión es posible realizar una comparación de los parámetros cinéticos reportados en el trabajo realizado por Santamaría (2019), donde se presentan valores para estos parámetros para el proceso fotocatalítico en fase líquida. Los valores se presentan en el Cuadro Cuadro 4.10.

**Cuadro 4.10.** Comparación de los parámetros cinéticos en la fotoreducción del  $\text{CO}_2$

Fotocatálisis de $\text{CO}_2$	Constante de velocidad de reacción, $k$	Orden de reacción de la intensidad lumínica, $\alpha$
En fase líquida*	$8,4329 \times 10^{-5}$	0,8758
En fase gaseosa	$1,7677 \times 10^{-4}$	0,1567

\* Santamaría (2019)

Si se observa el Cuadro Cuadro 4.10, se puede apreciar que para el proceso en fase gaseosa el valor de  $k$  es mayor al presentado en la fase líquida lo cual, tomando en cuenta solo este factor, puede ser un indicativo que la reacción ocurra de forma más rápida en fase gaseosa. Uno de los motivos que se puede relacionar con una mayor velocidad es que en fase gaseosa se puede alimentar una mayor concentración de  $\text{CO}_2$  al reactor, lo cual se dificulta en fase líquida, ya que el gas al tener que ser disuelto en algún líquido, la cantidad de  $\text{CO}_2$  va a estar limitada a la solubilidad del gas en el disolvente.

Ahora bien, con respecto al orden de reacción de la intensidad lumínica, es un parámetro que siempre se encuentra entre 0 y 1. Su valor va a variar dependiendo de la intensidad, por lo general, para valores bajos de intensidad corresponde a un valor de 1, mientras que para valores altos de intensidad este valor toma un valor de 0 (Molinari *et al.*, 2009).

# CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

## 6.1. Conclusiones

- Se sintetizó de forma satisfactoria las perovskitas  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$ ,  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$  y  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ , donde se comprobó, mediante la técnica de difracción de rayos X, que los sólidos sintetizados corresponden a las perovskitas objetivo, las cuales se evaluaron como fotocatalizadores en la reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$ .
- Se llevó a cabo la reducción fotocatalítica de  $\text{CO}_2$ , bajo irradiación solar en el microreactor, donde únicamente se evidenció, mediante el análisis cromatográfico, la presencia de CO como único producto de reacción y solo cuando se utilizó la perovskita  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  como fotocatalizador.
- Mediante el diseño de experimentos Taguchi, los niveles recomendados, corresponden como método de deposición al método *binder*, flujo de  $42,5 \mu\text{L}/\text{min}$  y  $250 \text{ mW}/\text{cm}^{-2}$  como valor de irradiación.
- Con un 95 % de confianza, el único factor significativo para el proceso de fotoreducción del  $\text{CO}_2$ , corresponde al método de deposición, de modo que, al menos la media de concentración de CO es estadísticamente distinta.
- A partir de la prueba Tukey, se determinó que las medias de concentración de CO para los métodos Binder y Drop casting son estadísticamente distintas, con un nivel de confianza del 95 %.
- Mediante un modelo computacional CFD, acoplado al algoritmo de optimización de Nelder-Mead, se determinó una expresión cinética preliminar para el proceso de reducción de  $\text{CO}_2$  en fase gaseosa, la cual sigue la siguiente forma:  $-r = 1,5067 \times 10^{-4} I^{0,1567} (Cn_{\text{CO}_2})$ . Con un coeficiente de determinación igual a 0,9865.

## 6.2. Recomendaciones

- Utilizar un equipo o dispositivo, como un humidificador/calentador de  $\text{CO}_2$ , que permita fijar el valor de humedad relativa, de modo que se pueda tomar como un factor de estudio y se pueda evaluar si corresponde a un efecto significativo para este proceso.
- Continuar con la línea de investigación de las perovskitas, probando con fotocatalizadores como  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$ ,  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{Cl}_{0,5}\text{Br}_{0,5})_9$  o  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2(\text{Br}_{0,5}\text{I}_{0,5})_9$ , ya que han presentado un buen comportamiento en la fotoreducción de  $\text{CO}_2$ .
- Realizar corridas experimentales con la perovskita  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  aumentando el tiempo de reacción, con la finalidad de determinar el cambio en la concentración de CO conforme se aumenta el tiempo. Esto debido a que en la mayoría de sistemas de reacción, para este proceso de reducción fotocatalítica, presentan tiempos elevados.
- Determinar la vida útil del fotocatalizador  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  para el proceso en fase gaseosa, evaluando la desactivación mediante la disminución de la tasa de conversión hacia CO.

# NOMENCLATURA

## Griegas

$\alpha$	orden de reacción de la intensidad lumínica	adim
$\lambda$	Longitud de onda	nm
$v$	Flujo volumétrico	$\text{m}^3/\text{s}$

## Mayúsculas

CB	Banda de conducción	eV
CC	Coefficiente de correlación múltiple	adim
Cn	Concentración	$\text{mol}/\text{m}^3$
E	Energía	J
HR	Humedad relativa	%
I	Irradiación	$\text{mW}/\text{cm}^2$
K	Constante de absorción	1/bar
P	Presión	Pa
R	Rendimiento	$\mu\text{mol}/\text{gh}$
Re	Número de Reynolds	adim
RSS	Sumatoria de residuos cuadrados	adim
T	Temperatura	K
VB	Banda de valencia	eV

## Minúsculas

k	Constante de velocidad de reacción	$\text{mol}/\text{gh}$
m	Masa	g
r	Velocidad de reacción	$\text{mol}/\text{gh}$
t	Tiempo	s

## Superíndices

$\bar{X}$	Refiérase al promedio de X
-----------	----------------------------

## Subíndices

cat	Referencia al catalizador
CO	Referencia al monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	Referencia al dióxido de carbono

i          Referencia a la especie i

## BIBLIOGRAFÍA

- Adekoya, D., Tahir, M., y Amin, N. (2019). Recent trends in photocatalytic materials for reduction of carbon dioxide to methanol. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 116.
- Agilent (2011). The essential chromatography spectroscopy catalog. pp. 348–365.
- Ali, S., Flores, M., Razzaq, A., Sorcar, S., Hiragond, C., Kim, H., Park, Y., Hwang, Y., Soo, H., Kim, H., Gong, E., Lee, J., Kim, D., e In, S. (2019). Gas phase photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction, a brief overview for benchmarking. *Catalyst*, pp. 1–26.
- Ametta, R., Ametta, S. and Solanki, M., y Benjamin, S. (2018). Photocatalysis. *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, pp. 135–150.
- Ametta, R. y Ametta, S. (2017). Reduction of carbon dioxide. *Photocatalysis: Principles and Applications*, 2:221–223.
- Ansys (2009). Ansys fluent 12.0 user's guide. *Ansys Inc.*
- Ansys (2019). Mesh quality and advanced topics. *Ansys Inc.*
- Ansys (2020). Ansys fluente: Brochure. pp. 1–8.
- Arul, N. y Nithya, V. (2020). Revolution of perovskite: Synthesis, properties and applications. *Materials Horizons: From Nature to Nanomaterials*.
- Athol, W., Sánchez, E., y Maroto, M. (2020). Review and analysis of CO<sub>2</sub> photoreduction kinetics. *Sustainable Chemistry Engineering*, pp. 4–19.
- Atta, N., Galal, A., y El-Ads, E. (2016). Perovskite nanomaterials: Synthesis, characterization, and applications. *Perovskite Nanomaterials*.
- Bartel, C., Sutton, C., Goldsmith, B., Ouyang, R., Musgrave, C., Ghiringhelli, L., y Scheffler, M. (2018). New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides. *Science Advances*.

- Bertolotti, F., Protesescu, L., Kovalenko, M., Yakunin, S., Cervellino, A., Billinge, S., Terban, M., Pedersen, J., Masciocchi, N., y Guagliardi, A. (2017). Coherent nanotwins and dynamic disorder in cesium lead halide perovskite nanocrystals. *NANO*.
- Bhosale, S., Kharade, A., Jokar, E., Fathi, A., Chang, S., y Diao, E. (2019). Mechanism of photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction by bismuth-based perovskite nanocrystals at the gassolid interface. *JACS*.
- Bresolin, B., Park, Y., y Bahnemann, D. (2020). Recent progresses on metal halide perovskite-based material as potential photocatalyst. *Catalysts*, pp. 1–29.
- Bruhwieler, L., Michalak, A., Birdsey, R., Fisher, J., Houghton, R., Huntzinger, D., y Miller, J. (2018). Chapter 1: Overview of the global carbon cycle. *Second State of the Carbon Cycle Report*, pp. 42–70.
- Burbano, H. (2018). El carbono orgánico del suelo y su papel frente al cambio climático. *Revista de Ciencias Agrícolas*, 34:83–94.
- Cayuela, L. (2014). Modelos lineales: Regresión, anova y ancova. *Universidad Rey Juan Carlos*, pp. 9–15.
- Chang, X., Wang, T., y Gong, J. (2016). CO<sub>2</sub> photo-reduction: Insights into CO<sub>2</sub> activation and reaction on surfaces of photocatalysts. *Energy Environmental Science*, pp. 1–25.
- Chen, Z., Hu, Y., Wang, J., Shen, Q., Zhang, Y., Ding, C., Bai, Y., Jiang, G., Li, Z., y Gaponik, N. (2020). Boosting photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction on CsPbBr<sub>3</sub> perovskite nanocrystals by immobilizing metal complexes. *Chemistry of Materials*, pp. 1417–1525.
- Choudary, V., Sivadinarayana, C., y Mantri, K. (1999). Influence of catalyst binder on the acidity and activity/selectivity of Ga/h-zsm-5 zeolite in propane aromatization. *Indian Academy of Sciences*, pp. 669–676.

- Dandia, A., Saini, P., Sharma, R., y Parewa, V. (2020). Visible light driven perovskite-based photocatalysts: A new candidate for green organic synthesis by photochemical protocol. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, p. 10031.
- Davies, S., Mikami, D., Newlin, M., Needleman, B., Barrett, M., Fries, R., y Melvin, W. (2005). Heating and humidifying of carbon dioxide during pneumoperitoneum is not indicated. *Surgical Endoscopy*, pp. 153–158.
- De la Peña, V., Serrano, D., y Coronado, J. (2015). Current challenges of CO<sub>2</sub> photocatalytic reduction over semiconductors using sunlight. *From Molecules to Materials*, pp. 172–180.
- Delavari, S. y Saidina, N. (2015). Photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> over immobilized titania nanoparticles coated on mesh: Optimization and kinetic study. *Applied Energy*, pp. 1–8.
- Dimian, A., Bildea, C., y Kiss, A. (2014). Integrated design and simulation of chemical processes. *Computer Aided Chemical Engineering*, pp. 397–405.
- Dionigi, F., Vesborg, P., Pedersen, T., Hansen, O., Dahl, S., Xiong, A., Maeda, K., Domenc, K., y Chorkendorff, I. (2011). Gas phase photocatalytic water splitting with Rh<sub>2</sub>CrO<sub>3</sub>/ganzno in micro-reactors. *Energy Environmental Science*, pp. 2937–2942.
- Dutta, S. (2016). A brief discussion on optimization. *Optimization in Chemical Engineering*, pp. 1–11.
- El Ajjouri, Y., Chirvony, V., Vassilyeva, N., Sessolo, M., Palazon, F., y Bolink, H. (2019). Low-dimensional non-toxic A<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>X<sub>9</sub> compounds synthesized by a dry mechanochemical route with tunable visible photoluminescence at room temperature. *Journal of Materials Chemistry C*, pp. 6236–6240.
- Esquivel, S. (2018). Instrumentación y puesta en funcionamiento de un fotoreactor para la evaluación de fotocatalizadores en la reducción fotocatalítica de dióxido de carbono en fase gaseosa. *Universidad de Costa Rica*.

- ESSS (2016). Proceso de simulación fluidodinámica. Accesado el día 08 de noviembre de 2021 mediante <https://www.esss.co/es/blog/proceso-de-simulacion-fluidodinamica-cfd/>.
- Fajfar, I., Burmen, A., y Puhan, J. (2019). The neldermead simplex algorithm with perturbed centroid for high-dimensional function optimization. pp. 1011–1025.
- Fernandes, D., Van Daele, T., Van Hauwermeiren, D., Gernaey, K., y Nopens, I. (2016). Quantifying the importance of flow maldistribution in numbered-up microreactors. *Computer Aided Chemical Engineering*, pp. 1225–1230.
- Folger, P. (2009). The carbon cycle: Implications for climate change and congress. *CRS Report for Congress*, pp. 1–9.
- Frank, T. (2008). Fabrication and assembling of microreactors made from glass and silicon. *Microreactors in Organic Synthesis and Catalysis*, pp. 20–28.
- Fu, J., Jiang, K., Qiu, X., Yu, J., y Liu, M. (2019). Product selectivity of photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction reactions. *Materials Today*, pp. 1–19.
- Fukuyama, T., Rahman, T., y Ryu, I. (2008). Organic chemistry in microreactors. *Microreactors in Organic Synthesis and Catalysis*, pp. 60–75.
- Gao, Y., Qian, K., Xu, B., Li, Z., Zheng, J., Zhao, S., Ding, F., Sun, Y., y Xu, Z. (2020). Recent advances in visible-light-driven conversion of CO<sub>2</sub> by photocatalysts into fuels or value-added chemicals. *Pre-Proofs*, pp. 1–18.
- Glew, P., Campher, M., Pearson, K., Schofield, J., y Davey, A. (2004). The effect of warm humidified CO<sub>2</sub> on the dissipation of residual gas following laparoscopy in piglets. *American Association of Gynecologic Laparoscopists*, pp. 204–210.
- Gojun, M., ali, A., Tuek, A., Valinger, D., Tima, M., y Zeli, B. (2019). The smaller, the better microtechnology for a macroresults. *Engineering Power*, pp. 2–7.
- Guo, S., Zhou, J., Zhao, X., Sun, C., You, S., Wang, X., y Su, Z. (2019). Enhanced CO<sub>2</sub> photoreduction via tuning halides in perovskites. *Journal of Catalysis*, pp. 201–208.

- Gutiérrez, H. y de la Vara, R. (2012). Análisis y diseños de experimentos. *McGraw Hill*, pp. 295–307.
- Gómez, S., Patiño, D., y Vélez, C. (2012). Variante del método de Nelder-Mead para optimización de funciones multivariadas. *Cuaderno ACTIVA*, pp. 62–73.
- Hernández, A., de la Paz, M., y García, L. (2015). La metodología de taguchi en el control de la calidad. *Universidad Tecnológica Nacional*, pp. 68–72.
- Hirogond, C., Powar, N., e In, S. (2020). Recent developments in lead and lead-free halide perovskite nanostructures towards photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction. *Nanomaterials*, pp. 3–18.
- Hong, J., Zhang, W., Ren, J., y Xu, R. (2013). Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>: A brief review on product analysis and systematic methods. *Analytical Methods*, pp. 1–11.
- Hou, J., Cao, S., Wu, Y., Gao, Z., Liang, F., Yiqing Sun, Y., Lin, Z., y Sun, L. (2017). Inorganic colloidal perovskite quantum dots for robust solar CO<sub>2</sub> reduction. *Chemistry A European Journal*, pp. 9481–9485.
- Hu, G., Ye, Z., Du, W., y Qian, F. (2018). CFD simulation and optimization of a gas-phase temperature of isothermal acetylene hydrogenation reactor. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, pp. 1552–1555.
- Huang, C., Li, Z., y Zou, Z. (2016a). A perspective on perovskite oxide semiconductor catalysts for gas phase photoreduction of carbon dioxide. *MRS Communications*, pp. 216–225.
- Huang, H., Pradhan, B., Hofkens, J., Roeffaers, M., y Steele, J. (2020). Solar-driven metal halide perovskite photocatalysis: Design, stability, and performance. *ACS Energy*, pp. 1107–1120.
- Huang, Z., Cheng, X., Dong, P., y Zhang, X. (2016b). Effect of electric field on CO<sub>2</sub> photoreduction by TiO<sub>2</sub> film. *Journal of ELECTRONIC MATERIALS*, pp. 999–1004.

- Huo, P., Reli, M., Matejova, L., Sihor, M., Obalova, L., y Koci, K. (2015). A new gas phase photocatalytic reactor for CO<sub>2</sub> conversion: Optimal photoreduction conditions with TiO<sub>2</sub> p25 photocatalyst.
- Huynh, K., Nguyen, D., Nguyen, V., Vo, D., Trinh, Q., Nguyen, T., Kimh, S., y Leb, Q. (2019). Halide perovskite photocatalysis: progress and perspectives. *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, pp. 2–11.
- IEA (2019). Putting CO<sub>2</sub> to use: Creating value from emissions. *International Energy Agency*. Accesado de <https://www.iea.org/reports/putting-co2-to-use>.
- Jamshed, S. (2015). Introduction to CFD: using HPC for computational fluid dynamics. *Academic Press*, pp. 1–15.
- Jena, A., Kulkarni, A., y Miyasaka, T. (2019). Halide perovskite photovoltaics: Background, status, and future prospects. *Chemical Reviews*, pp. 3036–3053.
- Jiang, Y., Liao, J., Xu, Y., Chen, H., Wang, X., y Kuang, D. (2019). Hierarchical CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystal-decorated zno nanowire/macroporous graphene hybrids for enhancing charge separation and photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction. *Journal of Materials Chemistry A*, pp. 13762–13769.
- Kang, Q., Wang, T., Li, P., Liu, L., Chang, K., Li, M., y Ye, J. (2014). Photocatalytic reduction of carbon dioxide by hydrous hydrazine over aucu alloy nanoparticles supported on SrTiO<sub>3</sub> /TiO<sub>2</sub> coaxial nanotube arrays. *Angewandte Chemie*, pp. 841–845.
- Kanjilal, B., Nabavinia, M., Masoumi, A., Savaleski, M., y Noshadi, I. (2020). Challenges on CO<sub>2</sub> capture, utilization, and conversion. *Advances in Carbon Capture*, pp. 29–48.
- Kaur, G. y Sharma, S. (2018). Gas chromatography a brief review. *International Journal of Information and Computing Science*, pp. 125–130.
- Keiski, R., Ojala, S., Huuhtanen, M., Kolli, T., y Leiviskä, K. (2011). Partial oxidation (pox) processes and technology for clean fuel and chemical production. *Science and Technology*, pp. 275–286.

- Kochenderfer, M. y Wheeler, T. (2019). Algorithms for optimization. *MIT Press*, pp. 105–110.
- Kong, Z., Liao, J., Dong, Y., Xu, Y., Chen, H., Kuang, D., y Su, C. (2018). Core-shell CsPbBr<sub>3</sub>-zeolitic imidazolate framework nanocomposite for efficient photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction. *ACS Energy Letters*, pp. 2656–2662.
- Kovačić, Z., Likozar, B., y Huř, M. (2015). Photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction: A review of ab initio mechanism, kinetics, and multiscale modeling simulations. *ACS Catalysis*, 10(24):14984–14986.
- Kumar, S. y Sahai, R. (2012). An overview on taguchi method. *International Journal of Engineering and Mathematical Sciences*, pp. 11–20.
- Lin, J., Liang, X., y Liao, Y. (2018). Influence of reaction reaction medium on photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction. *Earth and Environmental Science*, pp. 1–5.
- Lingampalli, S., Ayyub, M., y Rao, C. (2017). Recent progress in the photocatalytic reduction of carbon dioxide. *ACS Omega*, 2:2740–2748.
- Lintermann, A. (2021). Clinical and biomedical engineering in the human nose: A computational fluid dynamics approach. *Biological and Medical Physics, Biomedical Engineering*, pp. 85–89.
- Lu, C., Itanze, D., Aragón, A., Ma, X., Li, H., Ucer, K., Hewitt, C., Carroll, D., Williams, R., Qui, Y., y Geyer, S. (2020). Synthesis of lead-free Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Br<sub>9</sub> perovskite alternative nanocrystals with enhanced photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction activity. *Nanoscale*, pp. 2987–2991.
- Luke, S. (2016). Essentials of metaheuristics. *Lulu Press*, pp. 17–28.
- López, H. (2020). Desarrollo de tres métodos de inmovilización de perovskitas de bismuto sobre un sustrato de vidrio para su futura evaluación como fotocatalizadores de la reacción de reducción de dióxido de carbono en un microreactor. *Universidad de Costa Rica*.

- Ma, Y., Zhang, L., Tang, Y., Wu, S., Tong, M., Wang, K., Zou, B., y Li, M. (2021). Pressure-induced piezochromism and structure transitions in lead- free layered  $\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$  quadruple perovskite. *Applied Energy Materials*, pp. 7513–7518.
- Mailadil, S. (2008). Complex perovskites. *Dielectric Materials for Wireless Communication*, pp. 261–280.
- Manheim, D. y Detwiler, R. (2019). Accurate and reliable estimation of kinetic parameters for environmental engineering applications: A global, multi objective, bayesian optimization approach. *MethodsX*, pp. 1399–1412.
- Martínez, C. y González, A. (2014). Técnicas e instrumentos de recogida y análisis de datos. *UNED*, pp. 488–491.
- Marwala, T. (2015). Causality, correlation and artificial intelligence for rational decision making. *World Scientific*, pp. 132–135.
- Maryam, S. y Bahram, D. (2007). Application of genetic algorithm to determine kinetic parameters of free radical polymerization of vinyl acetate by multi-objective optimization technique. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, pp. 29–37.
- McCall, K., Stoumpos, C., Kostina, S., Kanatzidis, M., y Wessels, B. (2017). Strong electronphonon coupling and self-trapped excitons in the defect halide perovskites  $\text{A}_3\text{M}_2\text{I}_9$  ( $\text{A} = \text{Cs}, \text{Rb}$ ;  $\text{M} = \text{Bi}, \text{Sb}$ ). *Chemistry of Materials*, pp. 4129–4145.
- Meng, X., Eluagwale, B., Wang, M., Wang, L., y Zhang, J. (2020). Solar photocatalysis for environmental remediation. *Handbook of Smart Photocatalytic Materials*, pp. 183–192.
- METTLER TOLEDO (2019). Chemical reaction kinetics studies. Accesado el día 26 de octubre de 2021 de [https://www.mt.com/sg/en/home/applications/L1\\_AutoChem\\_Applications/L2\\_ProcessDevelopment/wr\\_L3\\_appl\\_Kinetics.html#overviewaf](https://www.mt.com/sg/en/home/applications/L1_AutoChem_Applications/L2_ProcessDevelopment/wr_L3_appl_Kinetics.html#overviewaf).

- Molinari, R., Caruso, A., y Palmisano, L. (2009). Photocatalytic membrane reactors in the conversion or degradation of organic compounds. *Membrane Operations*, pp. 336–344.
- Moreira, J., Serrano, B., Valades, P., y de Lasa, H. (2013). Determination of kinetic parameter in a unified kinetic model for the photodegradation of phenol by using nonlinear regression and the genetic algorithm. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, pp. 1–14.
- Mu, Y., Zhang, W., Guo, X., Dong, G., Zhang, M., y Lu, T. (2019). Water tolerant lead halide perovskite nanocrystals as efficient photocatalysts for Visible Light Driven CO<sub>2</sub> reduction in pure water. *ChemSusChem*, pp. 4769–4770.
- Nahar, S., Zain, M., Kadhum, A., Hasan, H., y Hasan, M. (2017). Advances in photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction with water: A review. *Materials*, 10:2–15.
- Nakanishi, H., Iizuka, K., Takayama, T., Iwase, A., y Kudo, A. (2017). Highly active NaTaO<sub>3</sub>-based photocatalysts for CO<sub>2</sub> reduction to form CO using water as the electron donor. *ChemSusChem*, pp. 112–118.
- Neatu, S., Maciá-Agullo, J., y García, H. (2014). Solar light photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction: General considerations and selected bench-mark photocatalysts. *International Journal of Molecular Sciences*, pp. 5247–5253.
- Novkovic, D., Burazer, J., y Cocic, A. (2016). Comparison of different CFD software performances in the case of an incompressible air flow through a straight conical diffuser. *Thermal Science*, pp. 863–873.
- Nuñez, A., González, M., y Saura, G. (2015). Proceso de recuperación del CO<sub>2</sub>. generalidades. *ICIDCA*, 49:24–32.
- Olivo, A., Ghedini, E., Signoretto, M., Compagnoni, M., y Rossetti, I. (2017). Liquid vs. gas phase CO<sub>2</sub> photoreduction process: Which is the effect of the reaction medium? *Energies*, pp. 1–8.

- Olivo, A., Trevisan, V., Ghedini, E., Pinna, F., Bianchi, C., Naldoni, A., Cruciani, G., y Signoretto, M. (2015). CO<sub>2</sub> photoreduction with water: Catalyst and process investigation. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, pp. 86–94.
- Olivo, A., Zanardo, D., Ghedini, E., y Menegazzo, M. (2018). Solar fuels by heterogeneous photocatalysis: From understanding chemical bases to process development. *ChemEngineering*, 2:42–48.
- Ono, Y., Tsuda, M., Maruo, Y., y Nakamura, J. (2012). Kinetic study on CO<sub>2</sub> photoreduction by Re complexes. *Journal of physics: Conference Series 379*, pp. 2–5.
- Orellana, G., Sandoval, M., Linares, G., García, N., y Tamariz, J. (2012). Descripción de la dinámica de carbono en suelos forestales mediante un modelo de reservorios. *Avances en Ciencia e Ingeniería*, 3:123–134.
- Pessoa, N. (2022). Evaluación de tres perovskitas de bismuto como fotocatalizadores en la fotorreducción del dióxido de carbono en fase líquida. *Universidad de Costa Rica*.
- Peters, G., Andrew, R., Canadell, J. Friedlingstein, P., Jackson, R., Korsbakken, J., y Pregon, A. (2019). Carbon dioxide emissions continue to grow amidst slowly emerging climate policies. *Nature Climate Change*, 10:3–6.
- PNUMA (2019). Informe sobre la disparidad en las emisiones de 2019. *Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente*, pp. 4–10.
- Pradhan, A., Sahoo, S., Sahu, A., y Samal, S. (2020). Effect of Bi substitution on Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub>. structural phase transition and band gap engineering. *Crystal Growth Design*, pp. 3386–3393.
- Protesescu, L., Yakunin, S., Bodnarchuk, M., Krieg, F., Caputo, R., Hendon, C., Yang, R., Walsh, A., y Kovalenko, M. (2015). Nanocrystals of cesium lead halide perovskites (CsPbX<sub>3</sub>, x = cl, br, and i). novel optoelectronic materials showing bright emission with wide color gamut. *Nano Letters*, pp. 3692–3696.

- Raman, R., Dewang, Y., y Raghuwanshi, J. (2018). A review on applications of computational fluid dynamics. *International Journal of LNCT*, pp. 138–142.
- Rani, S., Bao, N., y Roy, S. (2014). Solar spectrum photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> and water vapor into hydrocarbons using TiO<sub>2</sub> nanoparticle membranes. *Applied Surface Science*, pp. 203–208.
- Rashmi, P., Colmenares, R., y Colmenares, J. (2019). Designing microflowreactors for photocatalysis using sonochemistry: A systematic review article. *Molecules*, p. 3315.
- Ritchie, H. (2020). Sector by sector: Where do global greenhouse gas emissions come from? *Our World in Data*. Accesado de <https://ourworldindata.org/ghg-emissions-by-sector>.
- Rose, J. (2015). Surface properties (physical and chemical) and related reactions: Characterization via a multi-technique approach. *Frontiers of Nanoscience*, pp. 217–233.
- Roy, R. (2010). Primer on the taguchi method. *Society of Manufacturing Engineers*, pp. 30–48.
- Salas, D. (2018). Evaluación del efecto de un catalizador tipo perovskita dopado con europio en la generación fotocatalítica de hidrógeno a partir de soluciones acuosas de edta bajo irradiación UV Vis artificial. *Universidad Libre-Bogotá*.
- Saliba, M., Correa-Baena, J., Wolff, C., Stolterfoht, M., Phung, N., Albrecht, S., Neher, D., y Abate, A. (2018). How to make over 20% efficient perovskite solar cells in regular (nip) and inverted (pin) architectures. *Chemistry of Materials*, pp. 4193–4201.
- Salmi, T., Tirronen, E., Warna, J., Mikkola, J., Murzin, D., y Eta, V. (2020). A robust method for the estimation of kinetic parameters for systems including slow and rapid reactions from differential-algebraic model to differential model. *Processes*, pp. 1552–1555.

- Santamaría, J. (2019). Caracterización de la reducción fotocatalítica de CO<sub>2</sub> utilizando un catalizador de perovskita doble inmovilizado en un microreactor. *Universidad de Costa Rica*.
- Schreck, M. y Niederberger, M. (2019). Photocatalytic gas phase reactions. *Chemistry of Materials*, pp. 9–15.
- Shaya, J., Srour, H., y Karamé, I. (2018). Introductory chapter: An outline of carbon dioxide chemistry, uses and technology. *Carbon Dioxide Chemistry, Capture and Oil Recovery*, pp. 3–12.
- Shen, H., Peppel, T., Stunk, J., y Sun, Z. (2020). Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> by metal-free based materials: Recent advances and future perspective. *SOLAR RRL*, 4:5–12.
- Sheng, J., He, Y., Li, J., Yuan, C., Huang, H., Wang, S., Sun, Y., Wang, Z., y Dong, F. (2020). Identification of halogen-associated active sites on bismuth-based perovskite quantum dots for efficient and selective CO<sub>2</sub>-to-co photoreduction. *NANO*, pp. 5–15.
- Shimadzu (2020a). Basics fundamentals: Gas chromatography. pp. 4–15. Accesado de <https://www.shimadzu.eu.com/sites/shimadzu.seg/files/SEG/c10ge082-GC-Basics-and-Fundamentals.pdf>.
- Shimadzu (2020b). Fundamental guide to gas chromatography - detectors. pp. 4–15. Accesado el día 06 de octubre de 2021 de <https://www.ssi.shimadzu.com/products/gas-chromatography/fundamental-guide-to-gas-chromatography/detector.html>.
- Shtyka, O., Ciesielski, R., Kedziora, A., Maniukiewicz, W., Dubkov, S., Gromov, D., y Maniecki, T. (2020). Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> over me (Pt, Pd, Ni, Cu)/TiO<sub>2</sub> catalysts. *Topics in Catalysis*, pp. 113–118.
- Shyamal, S., Kumar, S., y Pradhan, N. (2019). Doping iron in CsPbBr<sub>3</sub> perovskite nanocrystals for efficient and product selective CO<sub>2</sub> reduction. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, pp. 7965–7969.

- Singh, T., Mcmillan, H., Mooney, K., Alkilani, A., y Donnelly, R. (2013). Micro-needles for drug delivery and monitoring. *Microfluidic Devices for Biomedical Applications*, pp. 185–200.
- Sun, Q., Xu, Y., Zhang, H., Xiao, B., Liu, X., Dong, J., Cheng, Y., Zhang, B., Jieab, W., y Kanatzidis, M. (2018). Optical and electronic anisotropies in perovskitoid crystals of Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> studies of nuclear radiation detection. *Journal of Materials Chemistry A*, pp. 23388–23395.
- Suryawanshi, P., Gumfekar, S., Bhanvase, B., Sonawane, S., y Pimplapure, M. (2018). A review on microreactors: Reactor fabrication, design, and cutting-edge applications. *Chemical Engineering Science*, pp. 432–436.
- Tahir, M. y Amin, N. (2015). Indium-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction with H<sub>2</sub>O vapors to CH<sub>4</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 162:98–109.
- Tahir, M., Iqbal, T., Rafique, M., S., R., Nawaz, T., y Sagir, M. (2020). Nanomaterials for photocatalysis. *Nanotechnology and Photocatalysis for Environmental Applications*, pp. 65–76.
- Tailor, N., Maity, P., Saidaminov, M., Pradhan, N., y Satapathi, S. (2021). Dark self-healing-mediated negative photoconductivity of a lead-free Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> perovskite single crystal. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, pp. 2286–2288.
- Tailor, N. y Satapathi, S. (2020). The impact of Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Cl<sub>9</sub> single crystal growth modality on its symmetry and morphology. *Journal of Materials Research and Technology*, pp. 7149–7157.
- Tao, Q., Xu, P., Li, M., y Lu, W. (2021). Machine learning for perovskite materials design and discovery. *Computational Materials*, pp. 4–8.
- Teh, Y., Chee, M., Kong, X., Yong, S., y Chai, S. (2019). An insight into perovskite-based photocatalysts for artificial photosynthesis. *Sustainable Energy Fuels*, pp. 973–984.

- Vallero, D. (2010). Environmental biochemodynamic processes. *Environmental Biotechnology*, pp. 136–140.
- Vargas, B., Ramos, E., Pérez-Gutiérrez, E., Alonso, J., y Solis-Ibarra, D. (2017). A direct bandgap copperantimony halide perovskite. *JACS*, pp. 9116–9119.
- Vaughan, G. y Carrington, C. (1998). Psychrometric properties of a moist carbon dioxide atmosphere. *International Journal of Food Propierties*, pp. 77–86.
- Versteeg, K. y Malalasekera, W. (2007). An introduction to computational fluid dynamics. *Pearson Press*, pp. 1–10.
- Wang, Y. and He, D., Chen, H., y Wang, D. (2019a). Catalysts in electro-, photo- and photoelectrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction reactions. *Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, pp. 119–124.
- Wang, N. y Zhang, X. (2017). Microfluidic photocatalysis. *Optical MEMS, Nanophotonics, and Their Applications*, pp. 427–432.
- Wang, X., Feng, X., Shang, J., Jin, Y., y Zhang, C. (2017). Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> using titanium-substituted and fluorine-doped titanium-substituted hydroxyapatite as photocatalysts. *Catalysis Letters*, pp. 2706–2713.
- Wang, X., Huang, Y., Liao, J., Jiang, Y., Zhou, L., Zhang, X., Chen, H., y Kuang, D. (2019b). In situ construction of a Cs<sub>2</sub>SnI<sub>6</sub> perovskite nanocrystal/SnS<sub>2</sub> nanosheet heterojunction with boosted interfacial charge transfer. *JACS*, pp. 13434–13441.
- Wei, J., Liao, J., Wang, X., Zhou, L., Jiang, Y., y Kuang, D. (2020). All-inorganic lead-free heterometallic Cs<sub>4</sub>MnBi<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub> perovskite single crystal with highly efficient orange emission. *Matter*, pp. 892–903.
- Welahettige, P. y Vaagsaether, K. (2016). Comparison of openfoam and ansys fluent. *EUROSIM*, pp. 1005–1011.
- Wu, D., Zhao, X., Huang, Y., Lai, J., Yang, J., Tiam, C., He, P., HUang, Q., y Tang, X. (2021). Synthesis and CO<sub>2</sub> photoreduction of lead-free cesium bismuth halide perovskite nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry*, pp. 18328–18331.

- Wu, J., Huang, Y., Ye, W., y Li, Y. (2017). CO<sub>2</sub> reduction: From the electrochemical to photochemical approach. *ADVANCED SCIENCE*, 4:3–10.
- Xie, S., Wang, Y., Zhang, Q., Deng, W., y Wang, Y. (2017). MgO- and Pt-promoted TiO<sub>2</sub> as an efficient photocatalyst for the preferential reduction of carbon dioxide in the presence of water. *ACS Catalysis*, 4:1–20.
- Xing, Y., Ma, Z., Su, W., Wang, Q., Wang, X., y Zhang, H. (2020). Analysis of research status of CO<sub>2</sub> conversion technology based on bibliometrics. *Catalysts*, pp. 6–12.
- Xu, Y., Yang, M., Chen, H., Liao, J., Wang, X., y Kuang, D. (2018). Enhanced solar-driven gaseous CO<sub>2</sub> conversion by CsPbBr<sub>3</sub> nanocrystal/pd nanosheet schottky-junction photocatalyst. *Applied Energy Materials*, pp. 5083–5089.
- Yang, H., Shi, W., Cai, T., Hills-Kimball, K., Liu, Z., Dube, L., y Chen, O. (2020). Synthesis of lead-free Cs<sub>4</sub>(Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)Bi<sub>2</sub>Cl<sub>12</sub> (0 ≤ x ≤ 1) layered double perovskite nanocrystals with controlled mn-mn coupling interaction. *Nanoscale*, pp. 23191–23199.
- Yang, Z., Zhang, S., Li, L., y Chen, W. (2021). Research progress on large-area perovskite thin films and solar modules. *Journal of Materiomics*, pp. 231–244.
- Yao, M., Jiang, C., Yao, J., Wang, K., Chen, C., Yin, Y., Zhu, B., Chen, T., y Yao, H. (2019). General synthesis of lead-free metal halide perovskite colloidal nanocrystals in 1Dodecanol. *Inorganic Chemistry*, pp. 11807 –11818.
- Yu, C., Xue, X., Shi, K., Shao, M., y Liu, Y. (2020). Comparative study on CFD turbulence models for the flow field in air cooled radiator. *Processes*, pp. 1687–1699.
- Zapatero, M., Alegre, J., y Pacheco, J. (2019). Análisis de algunas metaheurísticas creadas a partir de optimización gravitatoria. *ASEPUMA*, pp. 4–15.
- Zhang, H., Xu, Y., Sun, Q., Dong, J., Lu, Y., Zhanga, B., y Jie, W. (2018). Lead free halide perovskite Cs<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub>I<sub>9</sub> bulk crystals grown by a low temperature solution method. *CrystEngComm*, pp. 4935–4941.

- Zhao, G., Huang, X., Wang, X., y Wang, X. (2017). Progress in the catalyst exploration for heterogeneous CO<sub>2</sub> reduction and utilization: a critical review. *Journal of Materials Chemistry A*, pp. 21625–21630.
- Zhu, J., Zhu, Y., Huang, J., Hou, L., Shen, J., y Li, C. (2020). Synthesis of monodisperse water-stable surface Pb-rich CsPbCl<sub>3</sub> nanocrystals for efficient photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction. *Nanoscale*, pp. 11842 –11846.
- Zhu, Q. (2019). Developments on CO<sub>2</sub>-utilization technologies. *Clean Energy*, pp. 85–100.

# APÉNDICES

## 9.1. DATOS EXPERIMENTALES

**Cuadro A.1.** Cantidad de perovskita sintetizada

Perovskita	Masa, m/(g)
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$	1,00
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	1,05
$\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$	1,25

**Cuadro A.2.** Masa molar de cada perovskita

Perovskita	Masa molar, M/(g/mol)
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$	1135,75
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	1958,81
$\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$	1429,95

**Cuadro A.3.** Medicion del area para la señal de CO para los blancos.

Blanco	Área de CO, $A_{CO}/(\mu\text{Vs})$
1.1	0
1.2	0
2.1	0
2.2	0
3.1	0
3.2	0

**Cuadro A.4.** Medición del área CO para las corridas experimentales.

Corrida	CO patrón( $\mu\text{Vs}$ )			CO+CO <sub>patron</sub> ( $\mu\text{Vs}$ )			CO ( $\mu\text{Vs}$ )
	1	2	prom	1	2	prom	
I	14,47	15,81	15,14	18,53	17,7	18,12	2,98
II	18,39	17,21	17,8	25,33	25,58	25,46	7,66
III	20,02	21,97	21	28,03	32,06	30,05	9,05
IV	14,82	15,21	15,02	31,26	32,53	31,89	16,88
V	16,55	16,38	16,47	24,78	22,73	23,75	7,29
VI	12,3	13,35	12,83	23,58	22,6	23,09	10,27
VII	15,88	16,52	16,2	28,56	25,94	27,25	11,05
VIII	20,54	22,97	21,76	38,84	40,08	39,46	17,71
IX	23,08	23,85	23,47	35,16	36,89	36,03	12,56

**Cuadro A.5.** Medición del área CO para las corridas experimentales, repetición.

Corrida	CO patrón( $\mu\text{Vs}$ )			CO+CO <sub>patron</sub> ( $\mu\text{Vs}$ )			CO ( $\mu\text{Vs}$ )
	1	2	prom	1	2	prom	
I	17,86	18,62	18,24	23,62	20,73	22,18	3,94
II	22,53	22,5	22,52	33,64	30,06	31,85	9,34
III	26,23	24,01	25,12	34,19	37,50	35,84	10,72
IV	20,63	19,82	20,23	39,72	39,69	39,70	19,48
V	21,63	20,47	21,05	31,98	29,16	30,57	9,52
VI	22,24	20,61	21,43	34,51	31,52	33,02	11,59
VII	23,62	21,26	22,44	34,75	36,65	35,70	13,26
VIII	19,87	21,77	20,82	41,33	38,03	39,68	18,86
IX	26,68	27,99	27,34	38,21	38,84	38,52	11,19

**Cuadro A.6.** Valor promedio del área para la señal de CO

Corrida	Replica( $\mu\text{Vs}$ )		Área Promedio( $\mu\text{Vs}$ )
	I	II	
I	2,977	3,936	3,457
II	7,655	9,336	8,495
III	9,052	10,724	9,888
IV	16,880	19,480	18,180
V	7,288	9,520	8,404
VI	10,266	11,591	10,929
VII	11,052	13,260	12,156
VIII	17,707	18,861	18,284
IX	12,561	11,190	11,876

**Cuadro A.7.** Medición del área de la señal de CO para la curva de calibración.

Patrón	Volumen de inyección, V <sub>I</sub> /( $\mu\text{L}$ )	Masa de CO, m <sub>CO</sub> /(g)	Área, A/( $\mu\text{Vs}$ )
1	20	0,004	1,9
2	50	0,010	7,1
3	80	0,016	12,8
4	100	0,020	17,5
5	250	0,050	38,7
6	500	0,100	90

## 9.2. RESULTADOS INTERMEDIOS

**Cuadro B.1.** Cálculo del rendimiento de producción de CO para las corridas experimentales

Patrón	Rendimiento CO, $R_{CO}/(\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}\text{h})$
I	157,49
II	728,13
III	1308,11
IV	1392,43
V	1146,47
VI	368,55
VII	1555,21
VIII	576,30
IX	960,00

**Cuadro B.2.** Resultados de las iteraciones para el valor de  $k_a$  mediante el algoritmo de Nelder-Mead.

Valor de $k_a$	Concentración CO, $C_{nCO}/(\text{mol}/\text{m}^3)$	Diferencia de cuadrados
0,00065431	16,176	30,162064
0,00049273	12,182	2,244004
0,00033116	8,1898	6,221034
0,0000079	0,1954	110,011359
0,00031534	7,7989	8,323802
0,00049278	12,186	2,256004
0,00057352	14,182	12,236004
0,0000887	2,1940	72,080100
0,00075376	18,638	63,266116
0,00045233	11,185	0,251001
0,00065431	16,180	30,206016
0,00081597	20,176	90,098064
0,00041193	10,187	0,247009
0,00037154	9,1868	2,241608
0,00047252	11,682	0,996004
0,00043211	10,685	0,000001

**Cuadro B.3.** Cantidad de masa para realizar una deposición de 250  $\mu\text{L}$  a las concentraciones deseadas.

Perovskita	Masa, m/(g/mol)
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Cl}_9$	0,009937
$\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$	0,024485
$\text{Cs}_4\text{MnBi}_2\text{Cl}_{12}$	0,010724

### 9.3. MUESTRA DE CÁLCULO

#### C.1. Cálculo de la masa de perovskita por deposición de 250 $\mu\text{L}$

Para el cálculo de la masa por deposición se utiliza la formula:

$$m = M * V * Cn \quad (\text{C.1})$$

Tomando como ejemplo el caso de la perovskita  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ , que trabaja a una concentración de 50 mmol/L, se utiliza el valor del Cuadro Cuadro A.2 fila 2, columna 2, se obtuvo:

$$m = 1958,81\left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) * 250(\mu\text{L}) * 0,00000005\left(\frac{\text{mol}}{\mu\text{L}}\right) = 0,024485\text{g} \quad (\text{C.2})$$

Este dato se encuentra tabulado en el Cuadro Cuadro B.3, fila 2 y columna 2.

#### C.2. Determinación de la curva de cuantificación para el monóxido de carbono:

La curva de cuantificación fue facilitada por el Centro de Electroquímica y Energía Química. Las mediciones para la obtención de la misma se realizaron el día 16 de agosto del año 2021, utilizando como gas patrón la mezcla TRIGAS CR, con el lote 9308634380.

Para obtener la curva de cuantificación se gráfica los valores del CuadroCuadro A.7, columnas 3 y 4.

### C.3. Calculo de la concentración de CO para las corridas experimentales:

Haciendo uso de la regresión lineal obtenida en la curva de cuantificación para el gas patrón se calcula la masa obtenida de CO a partir de los picos a partir de la siguiente ecuación:

$$m = \frac{A + 2,1191}{903,57} \quad (\text{C.3})$$

Calculado la cantidad de masa existente, se divide por el volumen inyectado al cromatógrafo y se realiza la conversión a unidades SI con ayuda de la masa molar del CO.

Se procede a calcular un ejemplo con el valor tabulado en el Cuadro Cuadro A.6 fila 2, columna 4.

$$m = \frac{8,495 + 2,1191}{903,57} = 0,01174mg \quad (\text{C.4})$$

$$Cn = \frac{0,01174}{0,06} = 0,1956mg/mL = 0,1956g/L \quad (\text{C.5})$$

$$Cn = 0,1956\left(\frac{g}{L}\right)\left(\frac{1mol}{28,01g}\right)\left(\frac{1000L}{1m^3}\right) = 6,9832mol/m^3 \quad (\text{C.6})$$

Este es el dato que se reporta en el Cuadro Cuadro 4.4, fila 2, columna 2.

### C.4. Calculo del rendimiento de producción de CO

En cuanto el cálculo de rendimiento de producción de CO se utiliza la siguiente ecuación:

$$Cn = \frac{C_{COV}}{m_{cat}} \quad (\text{C.7})$$

Un ejemplo de la utilización de esta ecuación se muestra a continuación

$$C_n = \frac{3,6718\left(\frac{mol}{m^3}\right)17,5\left(\frac{\mu L}{min}\right)10^6\left(\frac{\mu mol}{mol}\right)10^{-9}\left(\frac{m^3}{\mu L}\right)60\left(\frac{min}{h}\right)}{0,02448g} = 157,49\frac{\mu mol}{g_{cat}h} \quad (C.8)$$

Este valor se calcula a partir de valor de concentración de mostrado en el Cuadro Cuadro 4.4, fila 1 , columna 2 y para el el flujo de 17,5  $\mu L/min$ . El resultado se reporta en el Cuadro Cuadro B.1, fila 1 y columna 2.

## 9.4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 9.4.1. Deposición de perovskita sobre sustrato

1. Se debe encender la estufa con vacío, ya que le toma aproximadamente 25 min en alcanzar la temperatura deseada.
2. Medir la masa de la perovskita en la balanza analítica. Para la disolución de la perovskita  $Cs_3Bi_2I_9$  es necesario una masa de 0,02448 g y un volumen de 250  $\mu L$  de disolvente (DMSO). En caso que la deposición sea por el método con binder, se debe agregar un volumen de 10  $\mu L$  de la sustancia adherente. Si se utiliza el método con la pasta de  $TiO_2$  el sustrato debe estar listo con anterioridad con la pasta y el tratamiento térmico necesario. Se debe hacer preparar dos disoluciones, ya que se realizan dos deposiciones en cada sustrato.
3. Con una micropipeta, añadir la disolución de perovskita sobre la superficie del sustrato y colocarla en la estufa con vacío a una temperatura de 100 °C por 20 min. Repetir el procedimiento para la segunda deposición.

### 9.4.2. Preparación del sistema de reacción

1. Como primer paso se debe encender la lampara del simulador solar, ya que debe calentar por 30 min antes de poder utilizarse.

2. Ajustar la altura de la lampara para lograr la irradiación deseada. Para esto se utiliza la celda calibrada de referencia .
3. Colocar el sustrato con el fotocatalizador depositado en el interior del microreactor con el cuidado de no tocar la superficie donde se encuentra el catalizador. Colocar en el empaque interior del microreactor una capa delgada de grasa de vació que ayude con la hermeticidad del sistema.
4. Acoplar los equipos (bomba, microreactor, lampara, mangueras) como se muestra en la Figura Figura 3.6.
5. Realizar una purga al sistema alimentando  $\text{CO}_2$  al sistema con un flujo de  $80 \mu\text{L}/\text{min}$ .

#### 9.4.3. Humidificación del $\text{CO}_2$

1. Abrir el cilindro de  $\text{CO}_2$  y las válvulas correspondientes.
2. Medir  $25 \text{ mL}$  de agua destilada en un balón de  $50 \text{ mL}$  y colocar un septum al balón.
3. Acoplar el balón y la manta de calentamiento como en la Figura Figura 3.2.
4. Abrir la válvula que permite el paso de  $\text{CO}_2$  al balón, encender la manta de calentamiento y fijarla en nivel deseado y dejar humedecer el  $\text{CO}_2$  por  $15 \text{ min}$ .

#### 9.4.4. Corrida experimental

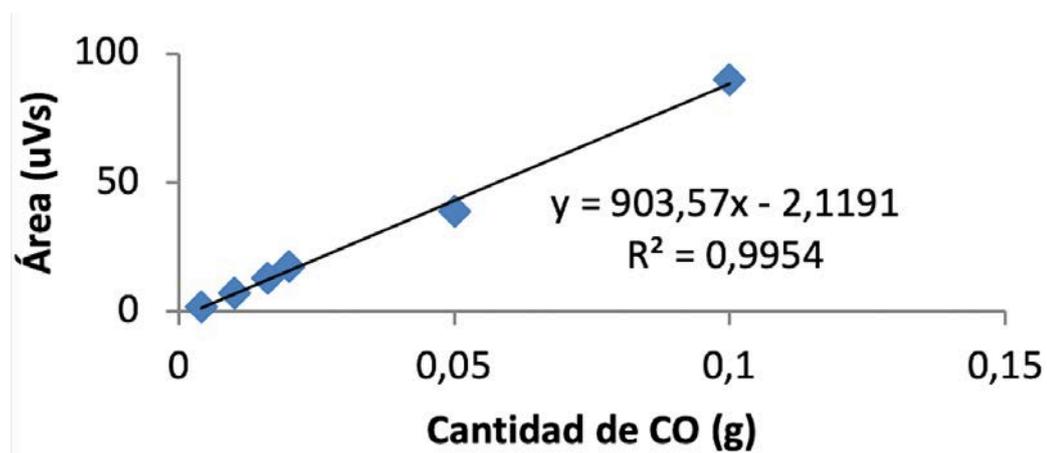
1. Llenar la jeringa con el  $\text{CO}_2$  humedecido y colocarla en sistema de bombeo.
2. Fijar la bomba con el flujo al cual se va llevar cabo el proceso y cerciorase que todo el equipo está acoplado de forma correcta, sin posibles fugas.
3. Bombear el  $\text{CO}_2$  humedecido al microreactor, cerciorándose que la luz esté irradiando en la ventana del microreactor.
4. Dejar que el proceso de reacción se lleve a cabo y tomar la muestra para la cuantificación del producto.

#### 9.4.5. Cuantificación de la muestra

1. Se recolecta la muestra en un vial con un septum, el cual se le realizó vacío anteriormente.
2. Se carga en el cromatógrafo el método configurado para la cuantificación de este proceso fotocatlítico.
3. Se inyecta una muestra de 50  $\mu\text{L}$  al cromatógrafo.

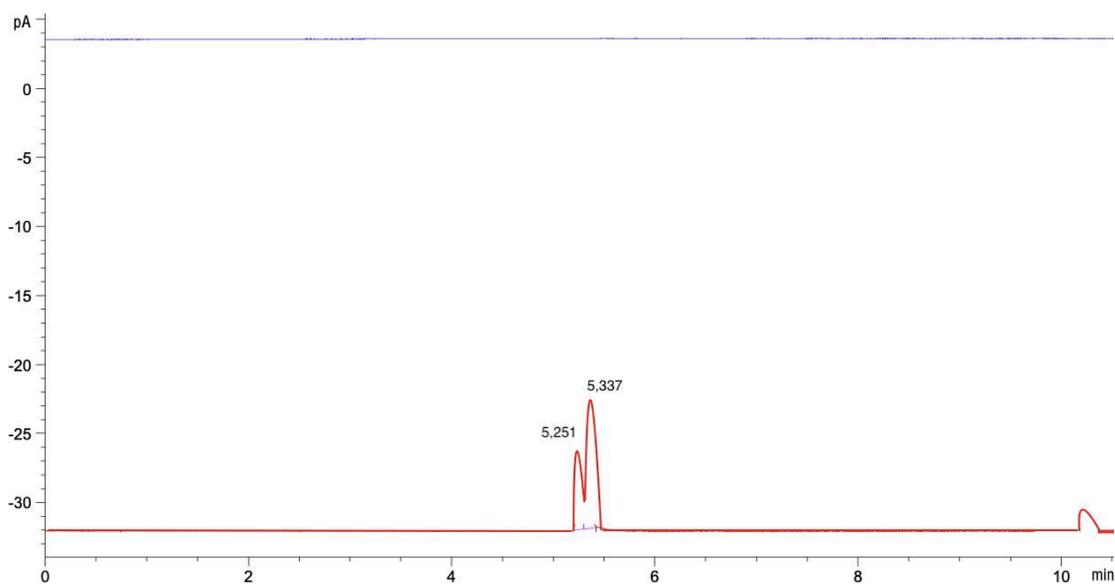
# ANEXOS

## 1. Curva de calibración

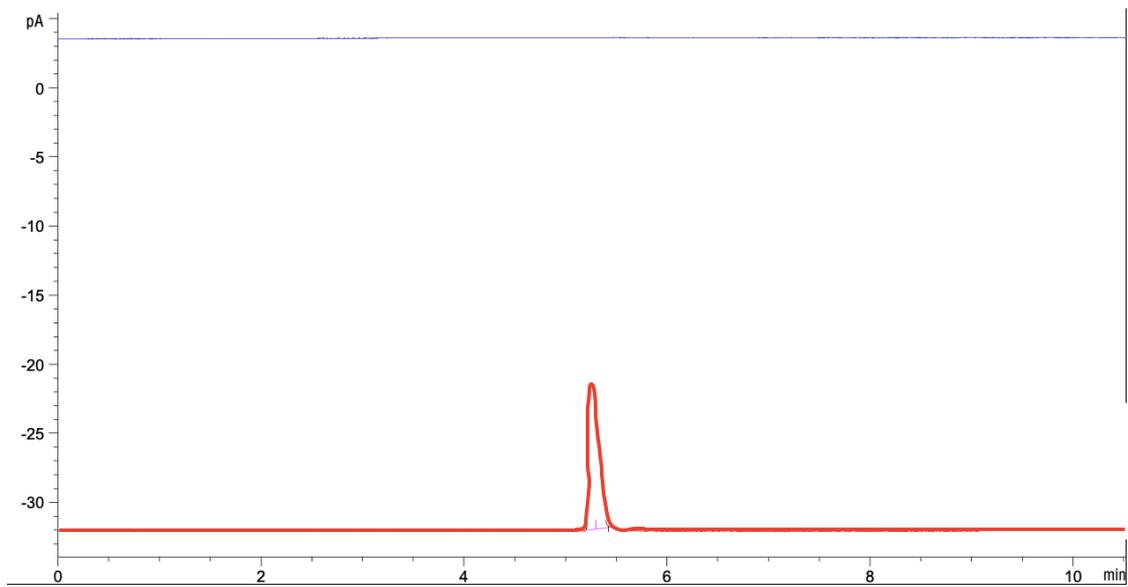


Anexo 1. Curva de cuantificación para el monóxido de carbono.

## 2. Cromatogramas

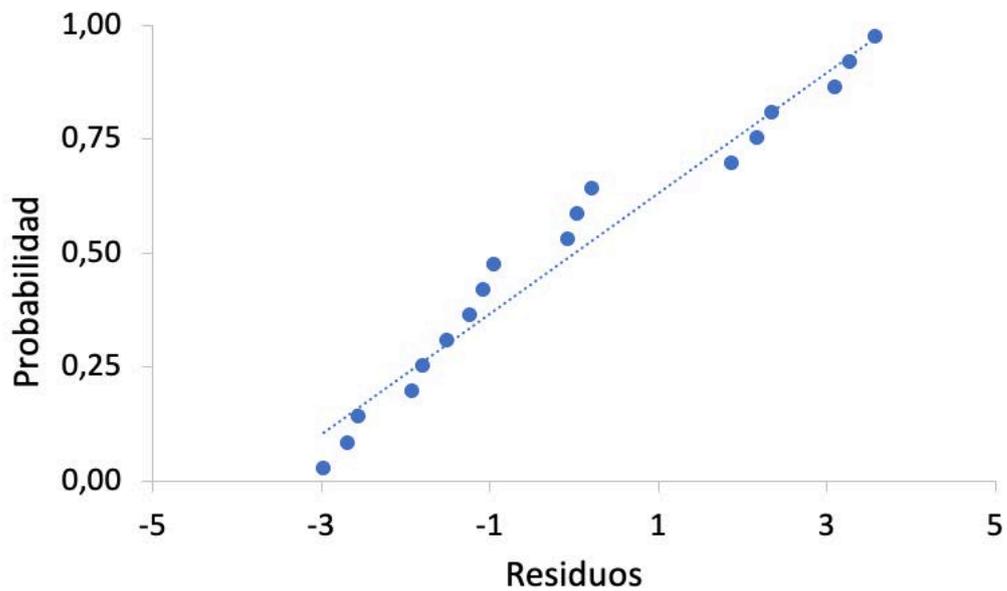


Anexo 2. Cromatograma del gas patrón.

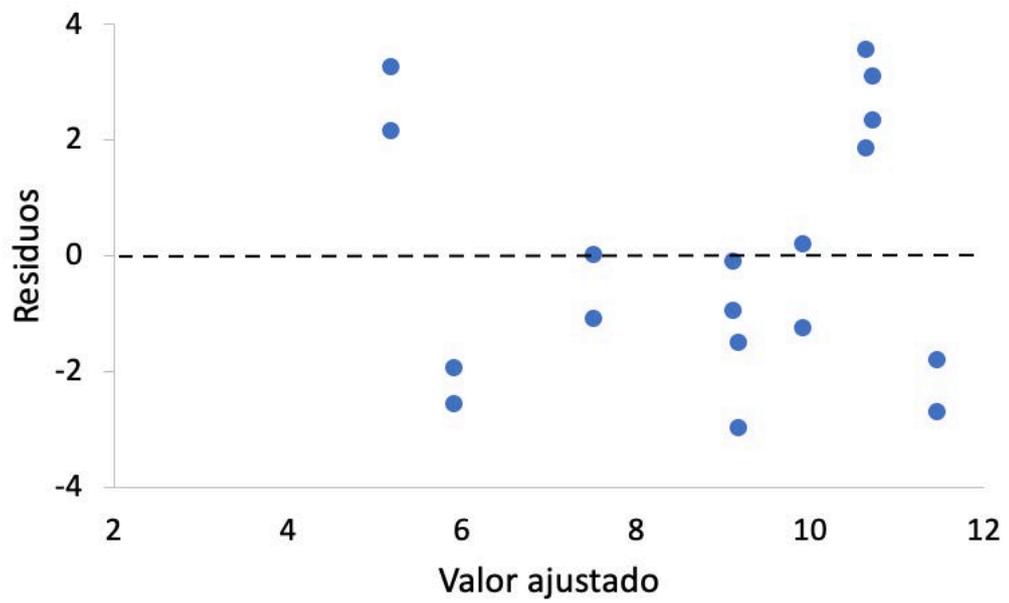


Anexo 3. Cromatograma del blanco con solo aire.

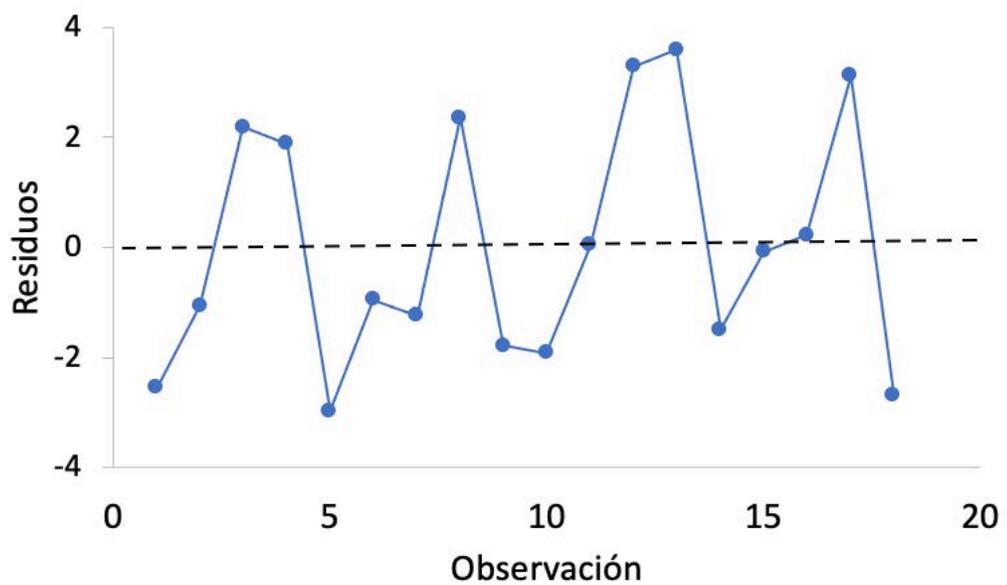
### 3. Gráficas de análisis de residuos para el análisis estadístico ANOVA



Anexo 4. Gráfica de probabilidad normal.



Anexo 5. Gráfica de varianza constante.



Anexo 6. Gráfica de distribución aleatoria.