



Fotorreducción de dióxido de carbono usando TiO_2 sensibilizado con trímeros de Co y Cu en medio acuoso

Carbon dioxide photoreduction using TiO_2 sensitized with Co and Cu trimers in aqueous media

Fotorredução de dióxido de carbono usando TiO_2 sensibilizado com trímeros de Co e Cu em meio aquoso

Carlos E. Rojas-Sánchez¹ • Jimena Incer-Valverde¹ • Leslie W. Pineda^{2,3} • J. Esteban Durán-Herrera^{1,2}

Received: *May/27/2020* • Accepted: *Aug/22/2020* • Published: *Jan/31/2021*

Resumen


En la presente investigación, se evaluó el desempeño de dos fotocatalizadores de dióxido de titanio, uno sensibilizado con un trímero de cobre ($\text{Cu}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$) ($\text{dpa} = 2,2'$ -dipiridilamina) y el otro con un trímero de cobalto ($\text{Co}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$), específicamente, en la fotorreducción de dióxido de carbono en medio acuoso. En una primera etapa experimental, se estudió el proceso de sensibilización del TiO_2 , el cual ocurre en dos reacciones sucesivas, utilizando un reactor de microondas: en la primera, se funcionaliza la superficie del TiO_2 con ácido p-aminobenzoico (PABA) que actúa como molécula de enlace entre el TiO_2 y el trímero respectivo; luego, en la segunda reacción, se ancla el trímero del metal. Se analizaron tres niveles de temperatura, potencia y tiempo de reacción para cada una de las dos reacciones; sin embargo, un análisis estadístico robusto tipo Taguchi arrojó que no existe diferencia significativa entre los tratamientos para las condiciones seleccionadas. Como resultado de esto, se determinó que para el proceso de sensibilización de los fotocatalizadores se puede trabajar en las siguientes condiciones sin afectar la composición final de cada catalizador: 70 °C, 100 W y 5 min en la etapa de funcionalización con el PABA y 80 °C, 150 W y 5 min en el anclaje de ambos tintes. En la segunda etapa experimental se realizó la evaluación de los fotocatalizadores sintetizados para la fotorreducción de CO_2 en medio acuoso, empleando una lámpara ultravioleta de mediana presión y un fotorreactor a presión atmosférica y 25 °C. El catalizador que presentó mejor desempeño fue el sensibilizado con el trímero de cobalto, ya que evidenció mayor producción de metano ($14,28 \mu\text{mol}/g_{\text{cat}} \text{ h}$) y monóxido de carbono ($32,84 \mu\text{mol}/g_{\text{cat}} \text{ h}$); por su parte, el catalizador sensibilizado con cobre no presentó generación cuantificable de monóxido de carbono y la producción de metano fue considerablemente menor ($6,23 \mu\text{mol}/g_{\text{cat}} \text{ h}$). La producción de hidrógeno por ambos catalizadores fue importante, particularmente, la del catalizador sensibilizado con el trímero de cobre ($420 \mu\text{mol}/g_{\text{cat}} \text{ h}$). No se detectó presencia de otros productos de la reducción del CO_2 en la fase líquida.

Palabras clave: Fotorreducción de CO_2 ; fotocatalisis; TiO_2 ; sensibilización; trímeros metálicos.

Carlos E. Rojas-Sánchez ✉ carlos.rojassanchez@ucr.ac.cr  <https://orcid.org/0000-0002-8574-613X>

Jimena Incer-Valverde ✉ jimena.incer@ucr.ac.cr  <https://orcid.org/0000-0003-3611-3325>

Leslie W. Pineda ✉ leslie.pineda@ucr.ac.cr  <https://orcid.org/0000-0003-3778-6185>

J. Esteban Durán-Herrera ✉ esteban.duranherrera@ucr.ac.cr  <https://orcid.org/0000-0001-7382-0454>

1 Escuela de Ingeniería Química, Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica.

2 Centro de Investigación en Electroquímica y Energía Química, Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica.

3 Escuela de Química, Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica.



Abstract

During this investigation, the performance of two titanium dioxide photocatalysts was evaluated in the photoreduction of carbon dioxide in aqueous media. One of the photocatalysts was sensitized with a copper trimer ($\text{Cu}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$) ($\text{dpa} = 2,2'$ -dipyridylamine) and the other was sensitized with a cobalt trimer ($\text{Co}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$). Using a microwave reactor, the first experimental stage studied the TiO_2 sensitization process, which occurs in two successive reactions: in the first one, the TiO_2 surface is functionalized with p-Aminobenzoic acid (PABA) which acts as a binding molecule between TiO_2 and the respective trimer, while in the second reaction, the metal trimer is anchored. Three levels of temperature, power output, and reaction time were analyzed for each of the two reactions; however, a Taguchi statistical analysis showed no significant differences between the treatments for the selected conditions. Therefore, it was determined that the photocatalyst sensitization process can be performed under the following conditions without affecting the final composition of each catalyst: 70 °C, 100 W, and 5 min in the functionalization stage with PABA and 80 °C, 150 W, and 5 min in the anchorage of the dyes. In the second experimental stage, the synthesized photocatalysts for CO_2 photoreduction in aqueous medium was evaluated utilizing a medium-pressure ultraviolet lamp in a photoreactor at atmospheric pressure and at 25 °C. The catalyst with the best performance was the one sensitized with cobalt trimer since it showed a higher production of methane ($14.28 \mu\text{mol}/g_{\text{cat}} h$), and carbon monoxide ($32.84 \mu\text{mol}/g_{\text{cat}} h$). The copper sensitized catalyst showed no measurable generation of carbon monoxide, and the methane production was considerably lower ($6.23 \mu\text{mol}/g_{\text{cat}} h$). Hydrogen production was important with both catalysts, particularly the catalyst sensitized with the copper trimer ($420 \mu\text{mol}/g_{\text{cat}} h$). No presence of other CO_2 reduction products was detected in the liquid phase.

Keywords: CO_2 photoreduction; photocatalysis; TiO_2 ; sensitization; metal trimers.

Resumo

Na presente pesquisa foi avaliado o desempenho de dois fotocatalisadores de dióxido de titânio, um deles sensibilizado com um trímero de cobre ($\text{Cu}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$) ($\text{dpa} = 2,2'$ -dipiridilamina) e o outro com um trímero de cobalto ($\text{Co}_3(\text{dpa})_4\text{Cl}_2$), especificamente, na fotorredução de dióxido de carbono em meio aquoso. Em uma primeira etapa experimental foi estudado o processo de sensibilização do TiO_2 , que ocorre em duas reações sucessivas utilizando um reator de micro-ondas: na primeira, a superfície do TiO_2 é funcionalizada com ácido p-aminobenzóico (PABA) que age como molécula de ligação entre o TiO_2 e o trímero respectivo; logo, na segunda reação, o trímero do metal é ancorado. Foram analisados três níveis de temperatura, potência e tempo de reação para cada uma das duas reações; não obstante, uma análise estatística robusta como o método Taguchi mostrou que não existe diferença significativa entre os tratamentos para as condições selecionadas. Como resultado disso, determinou-se que, para o processo de sensibilização dos fotocatalisadores, é possível trabalhar nas seguintes condições sem afetar a composição final de cada catalisador: 70 °C, 100 W e 5 min na etapa de funcionalização com o PABA e 80 °C, 150 W e 5 min na ancoragem de ambos os corantes. Na segunda etapa experimental foi realizada a avaliação dos fotocatalisadores sintetizados para a fotorredução de CO_2 em meio aquoso, usando uma lâmpada ultravioleta de média pressão e um fotorreator sob pressão atmosférica e 25 °C. O catalisador que apresentou melhor desempenho foi o sensibilizado com o trímero de cobalto, pois evidenciou maior produção de metano ($14,28 \mu\text{mol}/g_{\text{cat}} h$) e monóxido de carbono ($32,84 \mu\text{mol}/g_{\text{cat}} h$); por sua vez, o catalisador sensibilizado



com cobre não apresentou geração quantificável de monóxido de carbono e a produção de metano foi consideravelmente menor ($6,23 \mu\text{mol}/g_{\text{cat}} h$). A produção de hidrogênio por ambos os catalisadores foi importante, particularmente a do catalisador sensibilizado com o trímero de cobre ($420 \mu\text{mol}/g_{\text{cat}} h$). Não houve detecção da presença de outros produtos oriundos da redução do CO_2 na fase líquida.

Palavras-chave: fotorredução de CO_2 ; fotocatalise; TiO_2 ; sensibilização; trímeros metálicos.

INTRODUCCIÓN

La utilización de combustibles fósiles como principal fuente energética ha ocasionado un incremento constante de la concentración de gases de efecto invernadero a nivel atmosférico, a tal punto que se cree que se ha sobrepasado el punto de no retorno (Dutta & Radner, 2009; Masson-Delmotte *et al.*, 2019). Las concentraciones atmosféricas de dióxido de carbono, metano y óxido nitroso han aumentado desde 1750, debido a la actividad humana.

Al finalizar el año 2019, por ejemplo, las concentraciones de estos gases eran de 411 ppm, 1874,7 ppm y 0,332 ppm, respectivamente, valores que excedían los niveles preindustriales en aproximadamente en un 47 %, 160 % y 23 %, respectivamente (Hmiel *et al.*, 2020; Sapart *et al.*, 2012; Xu *et al.*, 2016).

Ante esta problemática, la idea de poder desarrollar procesos con los cuales se pueda reciclar el CO_2 y transformarlo nuevamente en un combustible útil ha cobrado gran relevancia. Uno de los procesos que mayor investigación ha generado es la reducción fotocatalítica del CO_2 . En este proceso, el CO_2 se transforma en compuestos con un potencial energético mayor, como por ejemplo monóxido de carbono, metano, metanol, ácido fórmico, formaldehído, entre otras sustancias (Bahadori *et al.*, 2018). Esta reacción es un proceso no espontáneo, por lo que se necesita de una fuente energética

que desplace la reacción hacia los productos. Esta energía se brinda, usualmente, mediante radiación dentro de un rango de longitudes de onda determinado (preferiblemente visible), la cual es canalizada por un fotocatalizador con una banda prohibida apropiada (Lingampalli *et al.*, 2017; Mao *et al.*, 2013; Nogueira *et al.*, 2019; Sun *et al.*, 2018).

Durante los últimos años, se han realizado diversos esfuerzos direccionados a mejorar la eficiencia del fenómeno en estudio, específicamente en medio acuoso, como en la presente investigación (Aurian-Blajeni *et al.*, 1980; Do *et al.*, 2016; Kumar *et al.*, 2012; Maidan & Willner, 1986; Mele *et al.*, 2015). La baja solubilidad del dióxido de carbono en el agua es una limitante del proceso, no obstante, se sabe que el esquema seleccionado repercute en la selectividad de la reacción y los productos obtenidos; mientras en fase gaseosa la producción de metano es mayoritaria, en medio acuoso se pueden producir gran variedad de sustancias, tales como metano, formaldehído, y ácido fórmico, por lo que la elección del esquema dependerá, en gran medida, de las sustancias deseadas (Kočí *et al.*, 2008; Olivero *et al.*, 2017).

Aparte de la fase en la que lleva a cabo la reacción, un elemento fundamental es la selección del fotocatalizador, entre algunos ejemplos ampliamente utilizados destacan: el ZnO (Liu *et al.*, 2016; Mahmodi *et al.*, 2013; Zhao *et al.*, 2019), el CdS (Fujiwara *et al.*, 1997; John & Kisch, 1997), el ZrO_2



(Kohno *et al.*, 1997; Tanaka *et al.*, 2000), el MgO (Kohno *et al.*, 2001; Teramura *et al.*, 2004), el NiO/InTaO₄ (Pan & Chen, 2007; Z.-Y. Wang *et al.*, 2010), entre otros.

Entre la gran variedad de fotocatalizadores, el dióxido de titanio (TiO₂) se conforma como una de las opciones más factibles, debido a su bajo precio y baja peligrosidad; además presenta una alta estabilidad (Lingampalli *et al.*, 2017). Las características anteriores convierten al TiO₂ en el semiconductor más ampliamente estudiado para la fotorreducción de dióxido de carbono (Al Jitan *et al.*, 2020; Chen & Jin, 2019; Kočí *et al.*, 2008; Razzaq & In, 2019; W.-N. Wang *et al.*, 2014). Sin embargo, el hecho de que la radiación necesaria para excitar los electrones de su capa de valencia debe ser del ámbito ultravioleta, disminuye su potencial para ser utilizado en aplicaciones con luz solar. Para mitigar esta desventaja del TiO₂ se han utilizado diferentes estrategias, entre ellas la sensibilización con especies cromóforas que absorben radiación visible e inyectan electrones a las partículas de TiO₂ con lo que favorecen los procesos de reducción catalizados por el TiO₂.

Entre algunos de los tintes más utilizados, destacan compuestos orgánicos como la rodamina B, la tionina, y la eritrosina (Carp *et al.*, 2004); no obstante, también resulta usual la utilización de complejos metálicos (Ola & Maroto-Valer, 2015). Entre algunos complejos utilizados en la sensibilización del dióxido de titanio destacan el tinte N3 complejo metálico del rutenio (Nguyen *et al.*, 2008), el tinte [Ru(bipy)₃]²⁺ (bipy = 2,2'-bipiridina) (Ozcan *et al.*, 2007), complejos metálicos de renio (Ha *et al.*, 2014), entre otros.

Particularmente, la sensibilización de TiO₂ con diferentes moléculas orgánicas

bifuncionales y trímeros de compuestos de transición ha sido utilizada para la síntesis de fotocatalizadores, evaluados en diversas aplicaciones como celdas solares y producción de hidrógeno a partir de la separación de agua (Camacho, 2012; Rivera, 2012). Por su parte, Montero (2014) estudió la funcionalización del dióxido de titanio con diversas alternativas, entre ellas, trímeros de Cu, Co, Ni y un dímero Ru para lo que utilizó glicina o ácido p-aminobenzoico (PABA) como moléculas de anclaje. En su evaluación de producción de hidrógeno, el trímero de cobre (Cu₃(dpa)₄Cl₂) (dpa = 2,2'-dipiridilamina) fue el que presentó mejores resultados, seguido por el trímero de cobalto (Co₃(dpa)₄Cl₂); además se determinó que utilizar PABA como molécula de anclaje producía los mejores resultados. Debido a la importante actividad catalítica demostrada en los anteriores estudios, se decidió investigar la aplicación de estos dos fotocatalizadores en la fotorreducción de dióxido de carbono.

En el presente artículo se reporta la evaluación de fotocatalizadores de dióxido de titanio sensibilizados con trímeros de cobalto [Co₃(dpa)₄Cl₂] (dpa = 2,2'-dipiridilamina) y cobre [Cu₃(dpa)₄Cl₂] en la fotorreducción de dióxido de carbono en fase acuosa. Así mismo, se definieron condiciones adecuadas para llevar a cabo las reacciones de funcionalización del TiO₂ en un reactor de microondas, donde primero funcionaliza la superficie del TiO₂ con ácido p-aminobenzoico (PABA) que actúa como molécula de enlace, y luego se ancla el trímero metálico. La estructura de los cromóforos utilizados se puede observar en Figura 1.

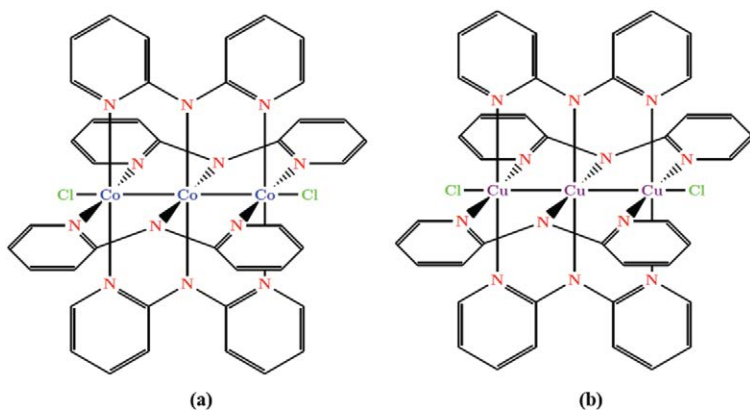


Figura 1. Trímeros de Co (a) y de Cu (b) utilizados para sensibilizar el dióxido de titanio.
Nota: Fuente propia de la investigación.

METODOLOGÍA

Determinación de condiciones de reacción para la síntesis de los fotocatalizadores

La síntesis de los fotocatalizadores se realizó con un reactor de microondas

(Discover, CEM), mediante dos reacciones secuenciales: primero se lleva a cabo una reacción de funcionalización de la superficie del TiO₂ con PABA, el cual actúa como molécula de enlace entre el TiO₂ y el trímero metálico; luego se hace reaccionar el TiO₂ funcionalizado con el trímero respectivo para que se dé el anclaje de este mismo a la estructura (ver Figura 2). Para cada una de estas dos reacciones, se realizó un diseño experimental con el propósito de determinar las condiciones de reacción que produjeron los mayores rendimientos.

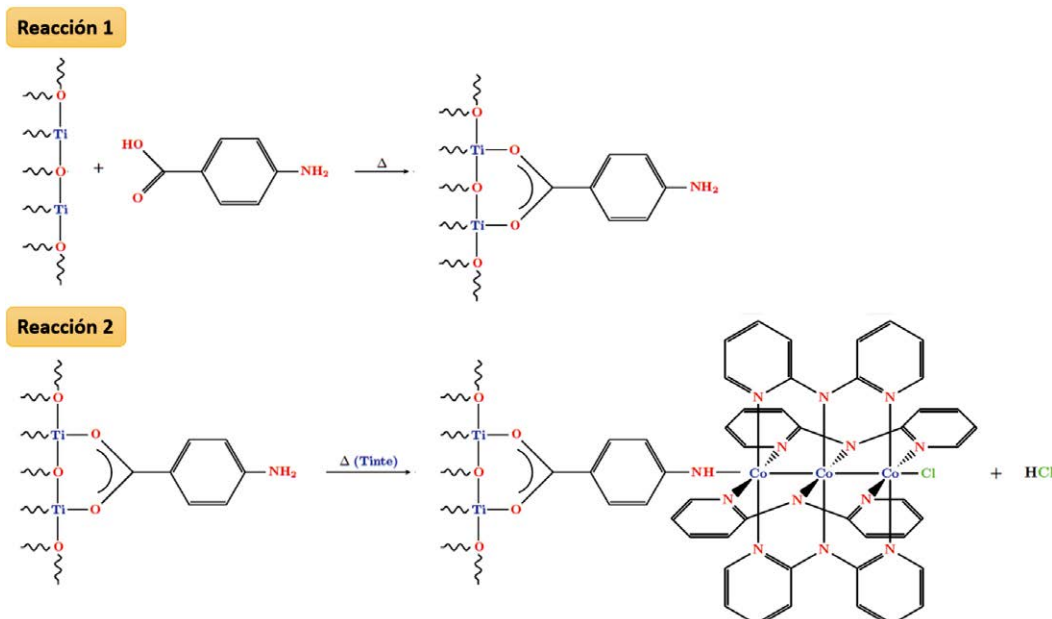


Figura 2. Reacciones involucradas en la síntesis de los fotocatalizadores utilizados: (1) El ácido *p*-aminobenzoico se ancla al semiconductor; (2) Proceso de sensibilización con el cromóforo seleccionado.
Nota: Fuente propia de la investigación.



Reacción de funcionalización del TiO₂ con PABA

En esta primera etapa se funcionalizó el dióxido de titanio (Aeroxide TiO₂ P-25) con el ácido p-aminobenzoico (Sigma-Aldrich) utilizando el método propuesto por Rivera (2012), se pesaron 0,3 g de dióxido de titanio, posteriormente, esta masa se agregó en el tubo utilizado para la síntesis, y se adicionó una disolución de ácido p-aminobenzoico en acetona (5 mL, 10 % m/m), después se agitó vigorosamente. En una última instancia se posicionó el tubo de reacción en el reactor de microondas y se ajustaron las condiciones según el esquema experimental propuesto. El diseño experimental seleccionado para esta etapa fue un Taguchi L₉ con 3 réplicas. Se varió la temperatura, potencia y tiempo en 3 niveles, los cuales se pueden observar en la Tabla 1.

Reacción de anclaje de los trímeros de Cu y Co

Después de seleccionar las mejores condiciones para la funcionalización con PABA, se estudiaron las condiciones de reacción para el anclaje de los trímeros metálicos. Para el

Tabla 1. Niveles seleccionados para cada variable en la reacción de funcionalización de dióxido de titanio con PABA

Nivel	Potencia (W)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)
Alto	250	10	90
Medio	150	7	80
Bajo	100	5	70

Nota: Fuente propia de la investigación.

Tabla 2. Niveles seleccionados para cada variable en la reacción de anclaje del trímero metálico al dióxido de titanio funcionalizado con PABA

Nivel	Potencia (W)	Tiempo (min)	Temperatura (°C)
Alto	250	12	90
Bajo	150	5	80

Nota: Fuente propia de la investigación.

caso del catalizador con trímero de cobre se siguió la metodología propuesta en Berry *et al.* (2003), y para el de trímero de cobalto el procedimiento establecido por Cotton *et al.* (1997). En el tubo de reacción del reactor de microondas se agregaron 5 mL de una disolución del trímero respectivo en tetrahidrofurano (0,5 g en 90 mL) y 0,3 g del dióxido de titanio funcionalizado obtenido en la primera etapa.

Posteriormente se procedió a variar las condiciones acordes al diseño estadístico seleccionado (factorial 2³ para el caso de Co y factorial 2² para el caso de Cu). Los niveles escogidos para cada variable se pueden observar en el Tabla 2. En el caso del trímero de Co se estudiaron las tres variables, mientras que para el de Cu no se estudió la potencia.

Después del proceso de síntesis con microondas, se procedió a realizar lavados de cada muestra con tetracloruro de carbono y un subsecuente secado a temperatura ambiente.

Caracterización de los fotocatalizadores sintetizados

En la primera etapa de síntesis se realizó una cuantificación del ácido p-aminobenzoico funcionalizado en el TiO₂, para esto se sometió cada muestra a un ambiente alcalino (NaOH, 0,1 M) durante 10 min. Después de un proceso de separación, la fase líquida fue analizada, se cuantificó la cantidad de PABA presente mediante espectrofotometría a 265 nm, con la ayuda de una curva de calibración previamente estandarizada. Se utilizó un espectrofotómetro ultravioleta-visible marca Termo Scientific modelo Evolution 600.



Además de la cuantificación del PABA anclado a la matriz de dióxido de titanio, se realizó un análisis espectrométrico IR (espectrómetro FT-IR marca Perkin Elmer y el espectrómetro IR marca Thermo Scientific modelo Nicolet 6700) antes y después del proceso de funcionalización.

Por otro lado, luego del anclaje de los cromóforos seleccionados, se determinó el porcentaje Cu o Co presente en los fotocatalizadores, mediante espectroscopía de absorción atómica (para el caso de Cu) y mediante espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (para el caso de Co). Se utilizó un espectrómetro marca Perkin-Elmer y modelo Plasma 400 Sequential ICP-OES Spectrometer en el caso de ICP, mientras que para absorción atómica se utilizó un Perkin-Elmer, modelo AAnalyst 300.

Por último, se realizó un estudio morfológico de los sólidos obtenidos mediante un microscopio electrónico de barrido marca Hitachi modelo S- 3700N; además, se realizó una semicuantificación de Co mediante fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDX).

Cuantificación de los productos de reacción

En el proceso de evaluación de los fotocatalizadores sintetizados se decidió cuantificar el formaldehído, ácido fórmico y metanol en la fase líquida, e hidrógeno, metano y monóxido de carbono en la fase gaseosa. Para la determinación de formaldehído se utilizaron, como base, las normas NIOSH 3500 y ASTM E1333-96(2002). Primeramente, se realizó una curva de calibración, para esto se valoró, con ácido clorhídrico, una disolución de formalina previamente tratada con sulfito de sodio, con timolftaleína como indicador (Jordan, 1980).

Para cuantificar el ácido fórmico, se realizó un pretratamiento a la muestra líquida, el cual consistió en reducir todo el ácido fórmico a formaldehído mediante la adición de magnesio y ácido clorhídrico; seguidamente se utilizó el método antes mencionado para cuantificar la cantidad de aldehído presente en la muestra. En lo que respecta al metanol, su determinación fue realizada mediante cromatografía de gases, utilizando un cromatógrafo marca SHIMADZU, modelo GC-2014 y una columna RTX-5 (60 m, 0.32 mm DI, 1.00 μ m), se utilizó un detector FID, el volumen inyectado fue de 2 microlitros, la temperatura del horno se mantuvo en 45 °C, mientras que la temperatura del inyector en 200 °C, con un split de 40:1 y un flujo de gas nitrógeno de 2 mL/min. La determinación de las sustancias en la fase gaseosa se realizó mediante cromatografía de gases para lo cual se utilizó un cromatógrafo marca Hewlett Packard, modelo 6890, se usó una columna Supelco Carboxen-1010 Plot (30 m, 0,53 mm). La cuantificación de hidrógeno y monóxido de carbono se realizó con un sensor de conductividad térmica (TCD); mientras que para el metano con el de ionización de llama (FID); la temperatura del horno se mantuvo en 100 °C (4 min) hasta 230 °C a 15 °C/min; la temperatura de inyección fue de 200 °C; mientras que la del detector se estableció en 230 °C; por último, se utilizó como gas de arrastre nitrógeno con un flujo de 2 mL/min.

Evaluación de los fotocatalizadores en la reducción de dióxido de carbono

En esta etapa se realizaron diversas pruebas preliminares para garantizar que las sustancias de interés no fueron producto de la descomposición de alguna sustancia participante en el proceso de reacción; posteriormente, se evaluó el rendimiento

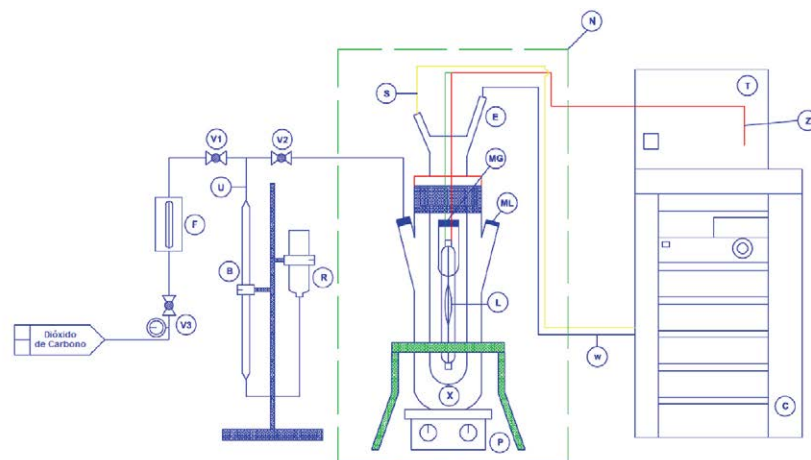


de los fotocatalizadores sintetizados en la reducción de dióxido de carbono. En una primera instancia se pesaron 0,8 g de catalizador sintetizado, masa que se agregó en un beaker de 200 mL, además se adicionaron 150 mL de agua destilada; seguidamente el sistema fue sometido a un proceso de sonicación con ultrasonido por 10 min, esto con el objeto de dispersar de mejor manera la muestra. La mezcla resultante se agregó al fotorreactor (Ace Glass 7861) de 1000 mL, junto con 620 mL de agua destilada y 30 mL de alcohol isopropílico como agente de sacrificio; el volumen final de reacción se mantuvo en 800 mL. El alcohol isopropílico actúa en este sistema como un agente reductor y donador de hidrógeno, función necesaria para inhibir la reducción del agua y, con ello, la producción de hidrógeno: de no estar presente, la reacción inhibida sería la fotorreducción del dióxido de carbono. Se utilizó una lámpara de mercurio de mediana

presión de 450 W de potencia y un chiller marca Buchi (modelo F-305) para mantener la temperatura del sistema en 25 °C. Se burbujeó dióxido de carbono en el sistema por 30 min, para finalmente encender la lámpara e iniciar la toma de muestras. Las reacciones fueron monitoreadas por un periodo de 6 h a presión atmosférica. El esquema del montaje experimental utilizado se puede observar en la Figura 3.

ANÁLISIS Y RESULTADOS

Durante la etapa de funcionalización del TiO₂ con el ácido p-aminobenzoico, se presentó el anclaje de esta molécula en la superficie del dióxido de titanio, mediada por calentamiento con microondas. Los ácidos carboxílicos se enlazan fuertemente con el titanio en su forma bidentada, además el grupo amino libre puede ser utilizado para injertar polímeros o biomoléculas a la superficie del dióxido



Simbología	Significado	Simbología	Significado	Simbología	Significado
R	Reservorio de agua	N	Gabinete de protección	X	Reactor
B	Bureta invertida	C	Chiller	L	Lámpara
V1,V2	Válvula	T	Fuente de poder	P	Agitador magnético
V3	Manómetro	S	Agua caliente	U	Sistema de regulación de presión
F	Rotámetro	W	Agua fría	ML	Toma de muestras líquida
E	Chaqueta de enfriamiento	Z	Cable de alimentación	MG	Toma de muestras gaseosas

Figura 3. Esquema del montaje de experimental utilizado.

Nota: Fuente propia de la investigación.



de titanio (Thomas *et al.*, 2014). En esta investigación se realizó un proceso similar, en el cual se notó un cambio de color de blanco a amarillo después de la funcionalización. La unión dióxido de titanio-PABA se pudo evidenciar en el espectro IR obtenido para el TiO_2 antes y después del proceso de funcionalización con microondas. Al contrastar ambos espectros (ver figura 4), se pueden distinguir algunas aportaciones del ácido p-aminobenzoico, en términos estructurales, al producto final. En el espectro del catalizador funcionalizado se pudo notar un pico ancho ubicado a los 3400 cm^{-1} , el cual se puede asociar al grupo hidroxilo característico de un ácido carboxílico; también se notan dos picos a los 1624 cm^{-1} y 1408 cm^{-1} , los cuales se asocian al grupo aromático presente en el ácido carboxílico.

En lo que respecta al diseño robusto establecido (Taguchi L_9) en esta sección de la experimentación, no se presentó una diferencia significativa entre los diversos tratamientos en la variable de respuesta seleccionada, específicamente el porcentaje de

Tabla 3. Resultados del análisis de varianza realizado para el diseño robusto Taguchi L_9 implementado

Fuente de variabilidad	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Valor-p
Tiempo	0,0028	2	0,0014	0,7848
Temperatura	0,0014	2	0,0007	0,8845
Potencia	0,0048	2	0,0024	0,6696
Error	0,1161	20	0,0058	-
Total	0,1251	26	-	-

Nota: Fuente propia de la investigación.

ácido p-aminobenzoico anclado a la superficie del dióxido de titanio (p fue menor que el α definido en todos los casos, situación que se puede observar en la Tabla 3), no se percibió efecto alguno de las diferentes variables seleccionadas. Lo anterior en términos experimentales establece que ni el cambio de condiciones ni sus respectivas combinaciones resultaron suficientes para variar la composición final del ácido p-aminobenzoico impregnado en la superficie del catalizador, la cual en promedio fue 0,82 %. Lo anterior significa que se pueden trabajar todas las variables en los niveles bajos propuestos (5 min, $70\text{ }^\circ\text{C}$ y 100 W), y dio como resultado un producto similar al producido al fijarlas en sus niveles altos, lo cual representa un buen hallazgo en términos de ahorro energético y de tiempo de trabajo. Se comprobaron los supuestos del análisis de varianza.

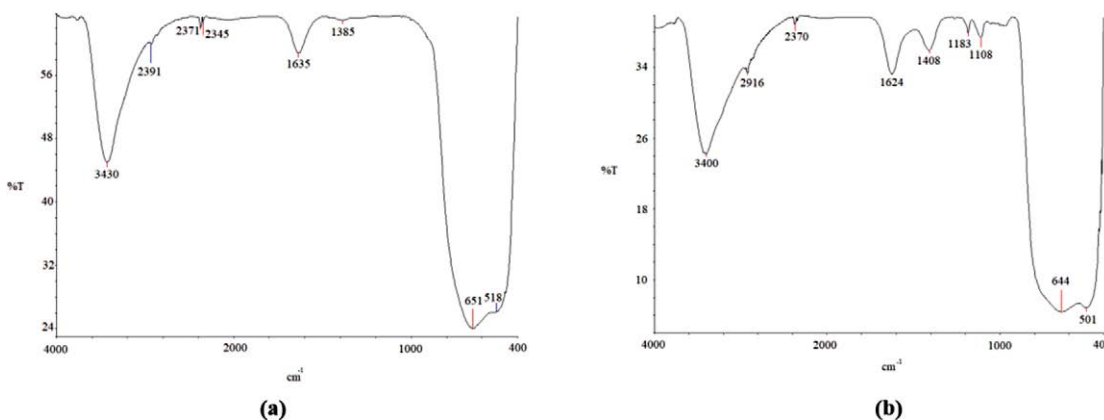


Figura 4. Espectros IR obtenidos a) TiO_2 b) TiO_2 -PABA.

Nota: Fuente propia de la investigación.



En la segunda etapa de reacción, relativa a la sensibilización, se notó un cambio de color de amarillo a verde al agregar el trímero de cobre y a azul en el caso del trímero de cobalto (ver Figura 5). Después de realizar los análisis estadísticos de tipo factorial por separado para cada modificación (2^3 en el caso del cobalto y 2^2 en el caso del cobre), se determinó, con un 95 % de confianza, que las condiciones seleccionadas no alteraron la cantidad de cobre o cobalto ancladas al catalizador después del proceso de calentamiento con microondas (ver Tablas 4 y 5).

Ante los resultados de los análisis de varianza, se recomienda la utilización de los niveles bajos en ambos casos, 150 W, 5 min y 80 °C para la sensibilización con cobalto, mientras que 5 min y 80 °C en el caso del trímero de cobre. Para cada diseño se comprobaron los supuestos del ANOVA.

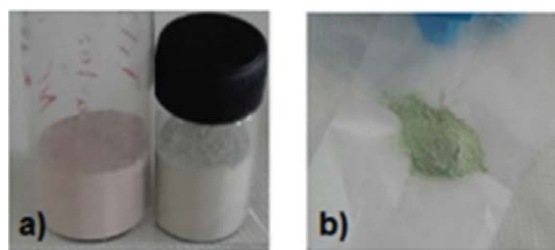


Figura 5. Coloración de los fotocatalizadores: a) comparación entre el dióxido de titanio funcionalizado con PABA y el fotocatalizador sensibilizado con el trímero de cobalto b) fotocatalizador sensibilizado con el trímero de cobre.

Nota: Fuente propia de la investigación.

Los análisis elementales realizados dieron como porcentaje promedio de cobre 15,45 % para la sensibilización con el trímero de cobre, mientras que para el de cobalto fue de 1,07 %; esto concuerda con los resultados obtenidos por Rivera (2012).

Tabla 4. Resultados del análisis de varianza realizado para el diseño factorial 2^3 implementado en el caso de la sensibilización con el trímero de cobalto

Fuente de variabilidad	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Valor-p
Temperatura	0,0068	1	0,007	0,732
Tiempo	0,0390	1	0,039	0,420
Potencia	0,0638	1	0,064	0,309
Temperatura-tiempo	0,0885	1	0,089	0,237
Temperatura-potencia	0,1106	1	0,111	0,191
Tiempo-potencia	0,0518	1	0,052	0,356
Temperatura-tiempo-potencia	0,1208	1	0,121	0,173
Error	0,4325	8	0,054	-
Total	0,9136	15	-	-

Nota: Fuente propia de la investigación.

Tabla 5. Resultados del análisis de varianza realizado para el diseño factorial 2^2 implementado en el caso de la sensibilización con el trímero de cobre

Fuente de variabilidad	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Valor-p
Tiempo	0,7200	1	0,7200	0,381
Potencia	0,4050	1	0,4050	0,501
Tiempo-potencia	1,4450	1	1,4450	0,235
Error	2,9700	4	0,7425	-
Total	5,5400	7	-	-

Nota: Fuente propia de la investigación.



Aunado a lo anterior, se realizó una determinación semicuantitativa por SEM-EDX, cuyo resultado se puede observar en la Figura 6. Este análisis arrojó un porcentaje de cobalto en la superficie de 0,77 %, valor cercano al obtenido en los análisis previos mediante ICP. En la Figura 6, también

Elemento	Concentración (% m/m)
C	2.885
N	2.821
O	23.603
Cl	0.433
Ti	69.490
Co	0.767

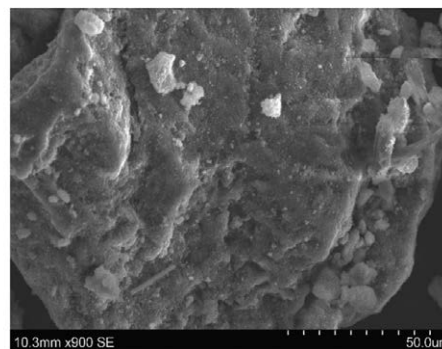


Figura 6. Micrografía del fotocatalizador sensibilizado con el trímero de cobalto y análisis elemental realizado.

Nota: Fuente propia de la investigación.

se puede observar la micrografía del fotocatalizador de dióxido de titanio funcionalizado con el trímero de cobalto, esta se utilizó para realizar el análisis elemental.

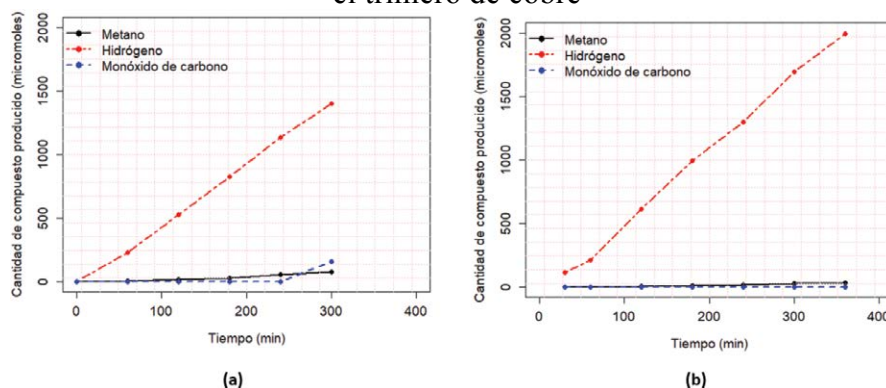
Después de la síntesis de los fotocatalizadores y las pruebas del sistema de reacción se procedió a estudiar su efectividad en la reducción de dióxido de carbono en medio acuoso, y se encontraron los siguientes comportamientos después de aproximadamente 6 h de reacción.

Durante el proceso se monitoreó la cantidad de dióxido de carbono en la fase gaseosa. Se presentó una disminución de la concentración de esta sustancia en el medio

con el pasar del tiempo, específicamente de 16,6 % en el caso del catalizador de cobre y de un 13,7 % con el de cobalto.

En el caso del catalizador sensibilizado con el trímero de cobre (ver gráfica 1-b) es importante notar una alta selectividad hacia la producción de hidrógeno. Esta situación se debe a que el rompimiento de agua es un proceso que se favorece en medio acuoso. La energía libre de Gibbs, asociada a la reducción del agua en hidrógeno, es de 237 kJ/mol; mientras que el proceso de fotorreducción de dióxido de carbono es cercano a los 600 kJ/mol, dependiendo de la reacción que se presente. Este argumento se fortalece, si se analizan los potenciales de reducción de las dos reacciones principales que se presentaron: la reducción del agua a hidrógeno posee un potencial de reducción de 0,00 V; mientras que para el paso de dióxido de carbono a metano este tiene un valor de -0,24 V. Se sabe

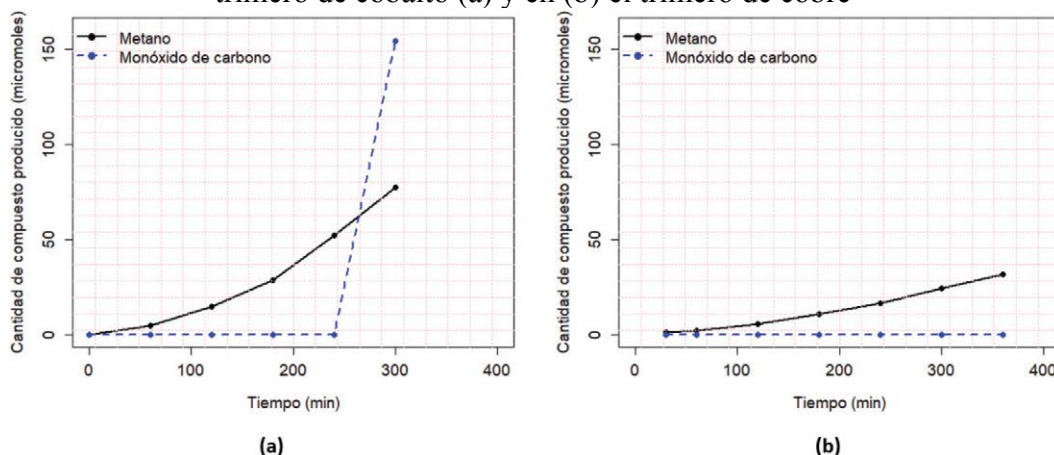
Gráfica 1. Micromoles producidos de cada uno de los productos medidos durante el transcurso de la reacción; utilizando el fotocatalizador sensibilizado con el trímero de cobalto (a) y en (b) el trímero de cobre



Nota: Fuente propia de la investigación.



Gráfica 2. Micromoles producidos de metano y monóxido de carbono durante el transcurso de la reacción; utilizando el fotocatalizador sensibilizado con el trímero de cobalto (a) y en (b) el trímero de cobre



que la banda de conducción del dióxido de titanio sin modificar a un pH de 7 presenta un valor de $-0,50$ V. Sin tomar en cuenta las modificaciones realizadas, se puede notar que la primera reacción resulta favorable, ya que la banda de conducción es mucho más negativa. Si no se toma en cuenta la producción de hidrógeno, se puede evidenciar una pequeña producción de metano (ver gráfica 2-b); además no se presentó producción de monóxido de carbono durante este proceso.

En lo que respecta al catalizador sensibilizado con el trímero de cobalto, se presentó un comportamiento similar, ya que se observó, mayoritariamente, el rompimiento de agua para producir hidrógeno (ver gráfica 1-a), con la salvedad de que sí hubo producción de monóxido de carbono. Como se puede notar en la gráfica 2-a, la concentración de metano creció con el pasar del tiempo, mientras que el monóxido de carbono empezó a producirse después de los 240 min, y sobrepasó la cantidad de metano. También es importante enmarcar la producción de este segundo compuesto, pues con el otro catalizador sensibilizado no se presentó (ver gráfica 2-b), por lo tanto, se puede inferir un mejor desempeño del catalizador

modificado con el cromóforo de cobalto en la fotorreducción de dióxido de carbono, ya que se presenta una mayor producción de compuestos típicos de este procedimiento y una mayor diversidad de estos, cuando se agrega el monóxido de carbono.

Según diversos estudios realizados en fotorreducción de dióxido de carbono (Izumi, 2015), el metano producido puede rondar entre $(0,19 \mu\text{mol} / g_{cat} h)$ para el dióxido de titanio P-25 hasta $(2200 \mu\text{mol} / g_{cat} h)$ para dióxido de titanio modificado con oro, donde se deben tomar en cuenta sus divergencias metodológicas (como el tipo de lámpara utilizada); sin embargo, se pueden establecer los $(60 \mu\text{mol} / g_{cat} h)$ como un promedio, si se consideran todas las investigaciones incluidas en este estudio. Es importante destacar que, si bien es cierto estos datos no resultan comparables, debido a divergencias en el procedimiento seguido para la obtención de los resultados, sirve como referencia para analizar el desempeño de los fotocatalizadores sensibilizados, el cual se puede tomar como bajo, ya que su rendimiento es cercano a los $(10 \mu\text{mol} / g_{cat} h)$ en promedio.



En el caso del monóxido de carbono, se presenta una situación diferente, pues el estudio realizado por Izumi (2015) presenta valores más bajos que los obtenidos en este trabajo.

Tomando en cuenta todo lo expuesto hasta el momento, se puede establecer que el catalizador con mejor rendimiento en la fotorreducción de dióxido de carbono fue el sensibilizado con el trímero de cobalto, ya que presentó más producción de monóxido de carbono y metano, productos típicos del fenómeno en cuestión; mientras que el modificado con el trímero de cobre resultó mejor en producción de hidrógeno. En la Tabla 6 se resume la producción de los diferentes productos por cada fotocatalizador.

Tabla 6. Producción de hidrógeno, metano y monóxido de carbono, según el fotocatalizador utilizado

Fotocatalizador	Producción ($\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}\text{ h}$)		
	H ₂	CH ₄	CO
Trímero de Cu- TiO ₂	419,92	06,22	00,00
Trímero de Co- TiO ₂	213,21	14,28	32,00

Nota: Fuente propia de la investigación.

Es importante destacar que para ninguno de los catalizadores se detectó producción de formaldehído, ácido fórmico ni metanol, en la fase líquida. En la mayoría de los estudios consultados, tampoco se presentó producción de compuestos en la fase líquida.

Después de analizada la experimentación, se puede realizar una aproximación al mecanismo de reacción, tal como se puede ver en la Figura 7. En primera instancia,

la luz ultravioleta y visible proveniente de la lámpara de mediana presión excita el tinte promoviendo la generación de electrones; estos se movilizan aprovechando la deslocalización de electrones tanto en el cromóforo como en la molécula de anclaje, para ser inyectados en el semiconductor. Por otro lado, en la partícula de TiO₂, si se obtiene la energía necesaria, se presenta un movimiento de electrones desde la banda de valencia hasta la banda de conducción. Los huecos producidos en la banda de valencia promueven procesos de oxidación, como, por ejemplo, el paso del isopropanol a acetona, o la transformación del agua en oxígeno; mientras que en la banda de valencia se dan reacciones de reducción como la conversión de dióxido de carbono en metano y monóxido de carbono, o bien, en la producción de hidrógeno. Después de todo este proceso, el tinte se regenera mediante la inyección de electrones a través de otras moléculas en el medio.

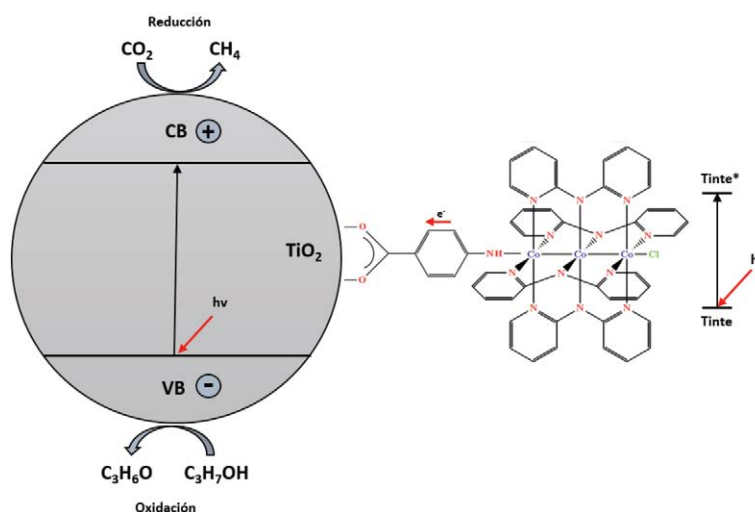


Figura 7. Posible ruta de reacción de fotorreducción de dióxido de carbono catalizada por el TiO₂ sensibilizado por el trímero de cobalto.

Nota: Fuente propia de la investigación.



CONCLUSIONES

Se lograron sintetizar, satisfactoriamente, fotocatalizadores de TiO_2 sensibilizados con trímeros de cobalto y cobre utilizando ácido p-aminobenzoico como molécula de enlace; estos fueron evaluados en su efectividad para reducir CO_2 en fase acuosa.

No se presentó una diferencia significativa en el porcentaje de ácido p-aminobenzoico anclado al dióxido de titanio durante la primera etapa de síntesis al variar la temperatura, tiempo y potencia durante el proceso de calentamiento por microondas, por lo que esta reacción se puede trabajar en los niveles más bajos estudiados ($70\text{ }^\circ\text{C}$, 100 W y 5 min).

Tampoco se presentó una diferencia significativa en el porcentaje de trímeros de metal anclados en la segunda etapa de síntesis, por lo que también se puede trabajar en los niveles más bajos estudiados ($80\text{ }^\circ\text{C}$, 150 W y 5 min). En todas las evaluaciones de los fotocatalizadores se presentó una predominancia del proceso de rompimiento de agua sobre la fotorreducción de dióxido de carbono. El fotocatalizador sensibilizado con el trímero de cobalto presentó el mejor desempeño en la fotorreducción de dióxido de carbono con una producción de metano de ($14,28\ \mu\text{mol}/\text{gcat h}$) y de monóxido de carbono de ($32,84\ \mu\text{mol}/\text{gcat h}$). En ninguno de los experimentos realizados se cuantificó producción de ácido fórmico, formaldehído ni metanol en la fase líquida. Por último, resulta relevante exponer que se notó una importante selectividad de los fotocatalizadores hacia la producción de hidrógeno, más que hacia la fotorreducción de dióxido de carbono; este hecho se convierte en uno de los principales retos de mejora para el desempeño de los catalizadores evaluados en el presente proyecto.

RECONOCIMIENTOS

El equipo autor agradece el apoyo del Centro de Investigación en Electroquímica y Energía Química (CELEQ), la Escuela de Ingeniería Química y la Red de Investigación en Energías Renovables y Eficiencia Energética (RIDER) de la Universidad de Costa Rica.

DECLARACIÓN DE LA CONTRIBUCIÓN DE LOS AUTORES Y AUTORAS

El porcentaje total de contribución para la conceptualización, preparación y corrección de este artículo fue el siguiente: C.R.S. 50 %, J.I.V. 8 %, L.W.P. 17 % y J.E.D.H. 25 %.

DECLARACIÓN DE DISPONIBILIDAD DE LOS DATOS

Los datos que respaldan los resultados de este estudio serán puestos a disposición por el autor correspondiente [C.R.S], previa solicitud razonable.

REFERENCIAS

- Al Jitan, S., Palmisano, G., & Garlisi, C. (2020). Synthesis and surface modification of TiO_2 -based photocatalysts for the conversion of CO_2 . *Catalysts*, 10(2). <https://doi.org/10.3390/catal10020227>
- Aurian-Blajeni, B., Halmann, M., & Manassen, J. (1980). Photoreduction of carbon dioxide and water into formaldehyde and methanol on semiconductor materials. *Solar Energy*, 25(2), 165–170. [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(80\)90472-7](https://doi.org/10.1016/0038-092X(80)90472-7)
- Bahadori, E., Tripodi, A., Villa, A., Pirola, C., Prati, L., Ramis, G., & Rossetti, I. (2018). High pressure photoreduction of CO_2 : Effect of catalyst formulation, hole scavenger addition



- and operating conditions. *Catalysts*, 8(10). <https://doi.org/10.3390/catal8100430>
- Berry, J. F., Cotton, F. A., Lei, P., & Murillo, C. A. (2003). Further Structural and Magnetic Studies of Tricopper Dipyridylamido Complexes. *Inorganic Chemistry*, 42(2), 377–382. <https://doi.org/10.1021/ic025957c>
- Camacho, D. (2012). *Evaluación de varios sustratos modificados de dióxido de titanio (TiO₂) como fotocatalizadores para la producción de hidrógeno a partir de la hidrólisis de agua* [Proyecto de Graduación de Licenciatura]. Universidad de Costa Rica.
- Carp, O., Huisman, C. L., & Reller, A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32(1), 33–177. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001>
- Chen, X., & Jin, F. (2019). Photocatalytic reduction of carbon dioxide by titanium oxide-based semiconductors to produce fuels. *Frontiers in Energy*, 13(2), 207–220. <https://doi.org/10.1007/s11708-019-0628-9>
- Cotton, F. A., Daniels, L. M., & Jordan, G. T. (1997). Efficient preparation of a linear, symmetrical, metal-metal bonded tricobalt compound; should we believe there is a bond stretch isomer? *Chem. Commun.*, 5, 421–422. <https://doi.org/10.1039/A608482F>
- Do, J. Y., Kwak, B. S. Park, S.-M., & Kang, M. (2016). Effective Carbon Dioxide Photoreduction over Metals (Fe-, Co-, Ni-, and Cu-) Incorporated TiO₂/Basalt Fiber Films. *International Journal of Photoenergy*, 2016, 5195138. <https://doi.org/10.1155/2016/5195138>
- Dutta, P. K., & Radner, R. (2009). A strategic analysis of global warming: Theory and some numbers. *Journal of Economic Behavior & Organization*, 71(2), 187–209. <https://doi.org/10.1016/J.JEBO.2009.01.013>
- Fujiwara, H., Hosokawa, H., Murakoshi, K., Wada, Y., Yanagida, S., Okada, T., & Kobayashi, H. (1997). Effect of Surface Structures on Photocatalytic CO₂ Reduction Using Quantized CdS Nanocrystallites. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(41), 8270–8278. <https://doi.org/10.1021/jp971621q>
- Ha, E.-G., Chang, J.-A., Byun, S.-M., Pac, C., Jang, D. M., Park, J., & Kang, S. (2014). High-turnover visible-light photoreduction of CO₂ by a Re(I) complex stabilized on dye-sensitized TiO₂. *Chemical communications (Cambridge, England)*, 50. <https://doi.org/10.1039/c3cc49744e>
- Hmiel, B., Petrenko, V. V., Dyonisius, M. N., Buizert, C., Smith, A. M., Place, P. F., Harth, C., Beaudette, R., Hua, Q., Yang, B., Vimont, I., Michel, S. E., Severinghaus, J. P., Etheridge, D., Bromley, T., Schmitt, J., Faïn, X., Weiss, R. F., & Dlugokencky, E. (2020). Preindustrial 14CH₄ indicates greater anthropogenic fossil CH₄ emissions. *Nature*, 578(7795), 409–412. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-1991-8>
- Izumi, Y. (2015). Recent Advances (2012–2015) in the Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Fuels Using Solar Energy: Feasibility for a New Energy. En *Advances in CO₂ Capture, Sequestration, and Conversion* (pp. 1–46). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/bk-2015-1194.ch001>
- Johne, P., & Kisch, H. (1997). Photoreduction of carbon dioxide catalysed by free and supported zinc and cadmium sulphide powders. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 111(1), 223–228. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00228-1](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00228-1)
- Jordan, D. E. (1980). Spectrophotometric determination of traces of formic acid and formaldehyde in effluent waters with or without preconcentration. *Analytica Chimica Acta*, 113(1), 189–194. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)85131-X](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)85131-X)
- Kočí, K., Obalová, L., & Lacný, Z. (2008). Photocatalytic reduction of CO₂ over TiO₂ based catalysts. *Chemical Papers*, 62(1), 1–9. <https://doi.org/10.2478/s11696-007-0072-x>
- Kohno, Y., Ishikawa, H., Tanaka, T., Funabiki, T., & Yoshida, S. (2001). Photoreduction of carbon dioxide by hydrogen over magnesium oxide. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3. <https://doi.org/10.1039/B008887K>
- Kohno, Y., Tanaka, T., Funabiki, T., & Yoshida, S. (1997). Photoreduction of carbon dioxide with hydrogen over ZrO₂. *Chemical Communications*, 9, 841–842. <https://doi.org/10.1039/A700185A>
- Kumar, B., Llorente, M., Froehlich, J., Dang, T., Sathrum, A., & Kubiak, C. P. (2012). Photochemical and Photoelectrochemical Reduction of CO₂. *Annual Review of Physical Chemistry*, 63(1), 541–569. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-032511-143759>
- Lingampalli, S. R., Ayyub, M. M., & Rao, C. N. R. (2017). Recent Progress in the Photocatalytic



- Reduction of Carbon Dioxide. *ACS Omega*, 2(6), 2740–2748. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00721>
- Liu, X., Ye, L., Liu, S., Li, Y., & Ji, X. (2016). Photocatalytic Reduction of CO₂ by ZnO Micro/nanomaterials with Different Morphologies and Ratios of {0001} Facets. *Scientific Reports*, 6. <https://doi.org/10.1038/srep38474>
- Mahmodi, G., Sharifnia, S., Madani, M., & Vatanpour, V. (2013). Photoreduction of carbon dioxide in the presence of H₂, H₂O and CH₄ over TiO₂ and ZnO photocatalysts. *Solar Energy*, 97, 186–194. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2013.08.027>
- Maidan, R., & Willner, Itamar. (1986). Photoreduction of carbon dioxide to methane in aqueous solutions using visible light. *Journal of the American Chemical Society*, 108(25), 8100–8101. <https://doi.org/10.1021/ja00285a043>
- Mao, J., Li, K., & Peng, T. (2013). Recent advances in the photocatalytic CO₂ reduction over semiconductors. *Catalysis Science & Technology*, 3(10), 2481–2498. <https://doi.org/10.1039/C3CY00345K>
- Masson-Delmotte, V., Zhai, P., Pörtner, H.-O., Roberts, D., Skea, J., Shukla, P. R., Pirani, A., Moufouma-Okia, W., Péan, C., Pidcock, R., Connors, S., Matthews, J. B. R., Chen, Y., Zhou, X., Gomis, M. I., Lonnoy, E., Maycock, T., Tignor, M., & Waterfield, T. (2019). *Global warming of 1.5°C An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty* Edited by Science Officer Science Assistant Graphics Officer Working Group I Technical Support Unit. www.environmentalgraphiti.org
- Mele, G., Annese, C., D'Accolti, L., De Riccardis, A., Fusco, C., Palmisano, L., Scarlino, A., & Vasapollo, G. (2015). Photoreduction of Carbon Dioxide to Formic Acid in Aqueous Suspension: A Comparison between Phthalocyanine/TiO₂ and Porphyrin/TiO₂ Catalyzed Processes. *Molecules*, 20(1). <https://doi.org/10.3390/molecules20010396>
- Montero, N. (2014). *Síntesis y caracterización de varios sustratos de dióxido de titanio (TiO₂) modificados con dímeros y trímeros de metales de transición para la producción de hidrógeno*. [Práctica Dirigida de Licenciatura]. Universidad de Costa Rica. <http://repositorio.sibdi.ucr.ac.cr:8080/jspui/bitstream/123456789/2750/1/38120.pdf>
- Nguyen, T., Wu, J., Chiou, C. (2008). Photoreduction of CO₂ over Ruthenium dye-sensitized TiO₂-based catalysts under concentrated natural sunlight. *Catalysis Communications*, 9(10). <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.04.004>
- Nogueira, A. E., Oliveira, J. A., da Silva, G. T. S. T., & Ribeiro, C. (2019). Insights into the role of CuO in the CO₂ photoreduction process. *Scientific Reports*, 9(1), 1316. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-36683-8>
- Ola, O., & Maroto-Valer, M. M. (2015). Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 24, 16–42. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.06.001>
- Olivo, A., Ghedini, E., Signoretto, M., Compagnoni, M., & Rossetti, I. (2017). Liquid vs. Gas Phase CO₂ photoreduction process: Which is the effect of the reaction medium? *Energies*, 10(9). <https://doi.org/10.3390/en10091394>
- Ozcan, O., Yukruk, F., Akkaya, E. U., & Uner, D. (2007). Dye sensitized artificial photosynthesis in the gas phase over thin and thick TiO₂ films under UV and visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 71(3), 291–297. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.09.015>
- Pan, P.-W., & Chen, Y.-W. (2007). Photocatalytic reduction of carbon dioxide on NiO/InTaO₄ under visible light irradiation. *Catalysis Communications*, 8(10), 1546–1549. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.01.006>
- Razzaq, A., & In, S. I. (2019). TiO₂ based nanostructures for photocatalytic CO₂ conversion to valuable chemicals. *Micromachines*, 10(5). <https://doi.org/10.3390/mi10050326>
- Rivera, C. (2012). *Funcionalización de dióxido de titanio nanoparticulado con diferentes moléculas orgánicas bifuncionales y trímeros de compuestos de transición para la obtención de nuevos materiales* [Tesis de Maestría]. Universidad de Costa Rica.
- Sapart, C., Monteil, G., Prokopiou, M., van de Wal, R., Kaplan, J., Sperlich, P., Krumhardt, K., van der Veen, C., Houweling, S., Krol, M., Blunier, T., Sowers, T., Martinerie, P.,



- Witrant, E., Dahl-Jensen, D. & Rockmann, T. (2012). Natural and anthropogenic variations in methane sources during the past two millennia. *Nature*, 490(7418), 85–88. <https://doi.org/10.1038/nature11461>
- Sun, Z., Talreja, N., Tao, H., Texter, J., Muhler, M., Strunk, J., & Chen, J. (2018). Catalysis of Carbon Dioxide Photoreduction on Nanosheets: Fundamentals and Challenges. *Angewandte Chemie - International Edition*, 57(26), 7610–7627. <https://doi.org/10.1002/anie.201710509>
- Tanaka, T., Kohno, Y., & Yoshida, S. (2000). Photoreduction of carbon dioxide by hydrogen and methane. *Research on Chemical Intermediates*, 26(1), 93–101. <https://doi.org/10.1163/156856700X00129>
- Teramura, K., Tanaka, T., Ishikawa, H., Kohno, Y., & Funabiki, T. (2004). Photocatalytic Reduction of CO₂ to CO in the Presence of H₂ or CH₄ as a Reductant over MgO. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(1), 346–354. <https://doi.org/10.1021/jp0362943>
- Thomas, A., Jackman, M., Wagstaffe, M., Radtke, H., Syres, K. L., Adell, J., Levy, A., & Martsinovich, N. (2014). Adsorption Studies of p-Aminobenzoic Acid on the Anatase TiO₂(101) Surface. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*, 30. <https://doi.org/10.1021/la5032619>
- Wang, W.-N., Soulis, J., Yang, Y. J., & Biswas, P. (2014). Comparison of CO₂ Photoreduction Systems: A Review. *Aerosol and Air Quality Research*, 14(2), 533–549. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2013.09.0283>
- Wang, Z.-Y., Chou, H.-C., Wu, J. C. S., Tsai, D. P., & Mul, G. (2010). CO₂ photoreduction using NiO/InTaO₄ in optical-fiber reactor for renewable energy. *Applied Catalysis A: General*, 380(1), 172–177. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.03.059>
- Xu, R., Tian, H., Lu, C., Pan, S., Chen, J., Yang, J., & Zhang, B. (2016). Estimation of pre-industrial nitrous oxide emissions from the land biosphere. *Climate of the Past Discussions*, 1–34. <https://doi.org/10.5194/cp-2016-103>
- Zhao, Y., Liu, N., Zhou, S., & Zhao, J. (2019). Two-dimensional ZnO for the selective photoreduction of CO₂. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(27), 16294–16303. <https://doi.org/10.1039/C9TA04477A>



Fotorreducción de dióxido de carbono usando TiO₂ sensibilizado con trímeros de Co y Cu en medio acuoso (Carlos E. Rojas-Sánchez • Jimena Incer-Valverde • Leslie W. Pineda • J. Esteban Durán-Herrera) *Uniciencia* is protected by Attribution-NonCommercial-NoDerivs 3.0 Unported (CC BY-NC-ND 3.0)