



INFORME TÉCNICO

Método de identificación de gases permanentes e hidrocarburos en reacciones de fotosíntesis artificial por cromatografía de gases

Mario Ricardo Israel Rodríguez Varela

Viridiana Maturano Rojas

01/10/2023

Proyecto interno

Financiamiento: CONACHYT A1-S-18269

Método de identificación de gases permanentes e hidrocarburos en reacciones de fotosíntesis artificial por cromatografía de gases

Autores: Mario Ricardo Israel Rodríguez Varela, Viridiana Maturano Rojas

Laboratorio Universitario de Nanotecnología Ambiental, Catálisis y
Procesos de Superficie

Resumen

Se desarrolló una metodología analítica para la identificación de los gases permanentes H_2 , O_2 , Aire, N_2 , CO, CO_2 , y los siguientes hidrocarburos CH_4 , CH_3OH , CH_3CH_2OH , $CH_3(CH_2)_2OH$, $CH_3(CH_2)_3OH$, mediante el acoplamiento de dos cromatógrafos de gases con detección por conductividad térmica (GC-TCD) y por ionización de llama (FID) respectivamente, para su aplicación en el seguimiento de reacciones de fotosíntesis artificial. La identificación de H_2 y O_2 se hizo vía GC-TCD con una resolución (R_s) mínima de 6.7, los compuestos CO y CO_2 se observaron en ambos cromatógrafos con factores de retención (k') de 88 y 31 y de selectividad (α) 1.8 y 1.1, respectivamente. Entretanto, los hidrocarburos mostraron k' y R_s superiores a 18 y 9, respectivamente para todos los hidrocarburos y alcoholes estudiados. En todos los casos, la precisión en los tiempos de retención mostró errores $<0.01\%$. Esta metodología facilitó la identificación de metano, metanol, etanol como subproductos mayoritarios de la reacción de fotosíntesis artificial al utilizar un catalizador de Au/TiO₂ 0.3%*m/m*.

Contenido

Resumen	1
1 Introducción	5
2 Metodología	11
2.1 Adaptación del sistema microreactor-cromatógrafos.....	11
2.2 Detección de las especies químicas involucradas en la reacción de fotosíntesis artificial por cromatografía de gases con detección por conductividad térmica (CG-TCD) 12	
2.3 Detección de O ₂ y CO ₂	13
2.4 Detección de CO	14
2.5 Detección de H ₂ en un sistema saturado con CO ₂	14
2.6 Efectos de utilizar como gas acarreador helio o argón sobre la señal analítica de H ₂ , CO y CO ₂	15
2.7 Detección de las especies químicas derivadas de la reacción de fotosíntesis artificial por cromatografía de gases con detección por ionización de llama (CG-FID) 15	
3 Separación y detección de hidrocarburos ligeros CG-FID	15
3.1 Detección de alcoholes ligeros (Metanol, Etanol, Propanol y Butanol)	15
3.2 Detección de metano y propano por CG-FID	16
4 Aplicabilidad del método en reacciones de fotosíntesis artificial. Evaluación del catalizador Au/TiO ₂ al 0.3 %m/m	16
5 Resultados	17
5.1 Detección de O ₂ , CO ₂ por CG-TCD.....	17
5.2 Detección de CO por CG-TCD	19
5.3 Detección de H ₂ por CG-TCD.....	20
5.4 Efecto del gas acarreador He o Ar sobre la señal analítica de H ₂ , CO y CO ₂ ..	22
5.5 Separación y detección de hidrocarburos ligeros CG-FID.....	23
5.5.1 Detección de alcoholes	23
5.5.2 Detección de metano y propano	24
5.6 Estudio de la aplicabilidad del método en reacciones de fotosíntesis artificial. Evaluación del catalizador Au/TiO ₂ 0.3 %m/m	27
6 Conclusiones	29

7	Agradecimientos	30
8	Referencias bibliográficas	30

Nomenclatura

<i>Símbolo (orden alfabético)</i>	<i>Significado</i>
α	<i>Selectividad cromatográfica</i>
k'	<i>Coeficiente de determinación cromatográfico</i>
R_s	<i>Resolución cromatográfica</i>
t_0	<i>Tiempo muerto</i>
t_r	<i>Tiempo de retención</i>
t'_r	<i>Tiempo de retención corregido</i>
W_b	<i>Ancho del pico a la base (cromatográfico)</i>
$W_{b1/2}$	<i>Ancho de la mitad del pico (cromatográfico)</i>
$^{\circ}\text{C}$	<i>Grados Celsius</i>
GC	<i>Cromatografía de Gases</i>
FID	<i>Detector de Ionización de Llama</i>
FA	<i>Fotosíntesis Artificial</i>
l	<i>Litros</i>
mg	<i>Miligramos</i>
ml	<i>Mililitros</i>
μl	<i>Microlitros</i>
min	<i>Minutos</i>
s	<i>segundos</i>
TCD	<i>Detector de Conductividad Térmica</i>
u.a.	<i>Unidades de Área</i>

1 Introducción

En la actualidad las agendas internacionales han establecido un creciente número de retos económicos y sociales dependientes del desarrollo científico y tecnológico, entre ellos, el suministro energético. La producción, el almacenamiento y la distribución de energía que favorezca o al menos tolere el gasto energético de la vida moderna y que, a su vez, disminuya el impacto sobre el medioambiente representa el mayor reto para los próximos años. En este sentido, las estrategias están orientadas a remplazar el consumo de combustibles base carbón, petróleo y gas natural por combustibles basados en el consumo de CO_2 y/o H_2 (Ji et al., 2022).

Bajo este contexto, la fotosíntesis artificial (FA) levanta la mano como una de las alternativas de producción energética, ya que favorecería dos etapas fundamentales del ciclo de producción, que son: la producción y el almacenamiento; ya que transformaría la luz solar en energía química, la cual puede ser utilizada y/o almacenada a través de la producción de diferentes especies químicas, tales como: hidrógeno H_2 , hidrocarburos ligeros (metano CH_4 ; etano CH_3CH_3 ; etc.), alcoholes (metanol CH_3OH , etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, etc.) y especies inorgánicas (amonio, NH_4^+). El procedimiento de la fotosíntesis artificial está resumido comparativamente en la Figura 1. En este sentido, la fotosíntesis natural (Figura 1a) consta de dos etapas definidas que son: 1° la reacción de luz; es aquella en la cual, la energía electromagnética es absorbida y empleada para hidrolizar el agua y proveer de electrones reactivos al medio y 2° la reacción oscura, en la que los electrones producidos son utilizados para convertir el CO_2 en biomoléculas. Ambas etapas están unidas por procesos catalíticos complejos tanto para la absorción de luz como para la conversión de energía. En el caso de la fotosíntesis artificial (Figura 1b), tanto la reacción de luz como la oscura requieren del uso de fotocatalizadores que promuevan la generación de pares hueco-electrón, en dónde: los huecos son utilizados para generar cargas positivas enfocadas a hidrolizar el agua y a producir electrones, los cuales son empleados para reducir H_2 , CO_2 y N_2 y obtener productos estables que son utilizados como reservorio de energía (Handoko et al., 2013; Kärkäs et al., 2014).

A pesar de las enormes ventajas que podrían alcanzarse mediante la fotosíntesis artificial, esta metodología se encuentra en una fase incipiente de desarrollo, y está focalizada principalmente en la síntesis de catalizadores capaces de impulsar las reacciones redox del proceso catalítico y obtener productos con rendimientos medios o elevados. Sin embargo, la cantidad de H_2 producido, así como la cantidad de CO_2 reducido y los productos orgánicos dependen fuertemente del catalizador utilizado. Por esa razón es imprescindible estudiar cada uno de los fotocatalizadores de forma independiente (Passalacqua et al., 2015; Ji et al., 2022).

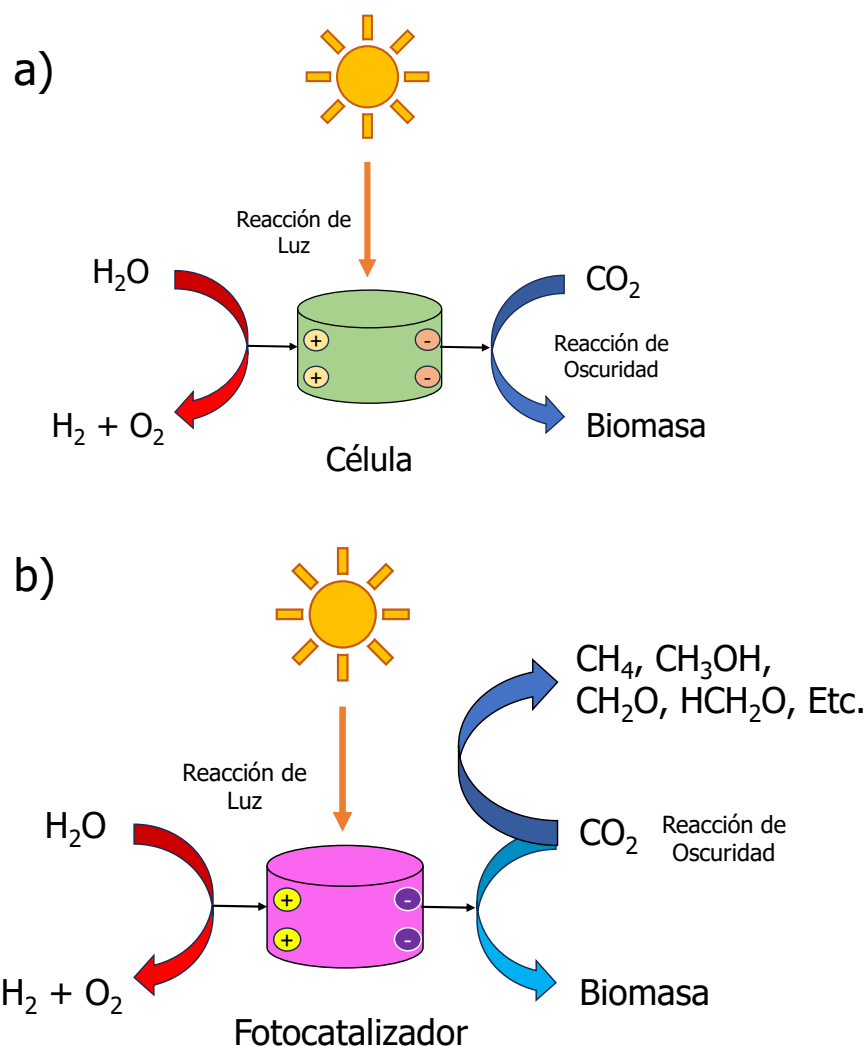


Figura 1. Procedimiento general de la fotosíntesis. a) fotosíntesis natural y b) fotosíntesis artificial. Elaboración propia.

En este sentido, una primera aproximación para estudiar la capacidad que tiene un fotocatalizador para ser utilizado en un protocolo de FA es necesario desarrollar un método analítico que permita identificar la presencia de cada uno de los reactivos y productos involucrados en el sistema de reacción, de forma continua y sistemática durante los ciclos catalíticos evaluados.

Al considerar que tanto los reactivos como los productos involucrados se encuentran en fase gas, la técnica ideal para analizarlos es mediante cromatografía de gases (GC, por sus siglas en inglés) con inyección por válvulas automáticas, puesto que, permite adaptar los cromatógrafos a un sistema de reacción cerrado, y obtener una elevada precisión al inyectar volúmenes pequeños entre 0.001-0.1 μl (Al et al., n.d.). No obstante, la

separación de los gases permanentes (H_2 , CO_2 , CO , O_2 , etc.) y de los posibles hidrocarburos producidos (CH_4 , CH_3OH , H_2CCH_2 , $HCHO$, etc.) requiere del uso de dos columnas cromatográficas con diferente fase estacionaria.

En primera instancia, la separación de los gases permanentes requiere de una columna que propicie una separación a través de mecanismos de adsorción utilizando una fase estacionaria con superficies activas como la denominada Molecular Sieve 5A Zeolite. Esta columna posee una fase estacionaria de aluminosilicatos (Al_2O_3 : SiO_2) funcionalizadas con metales alcalinotérreos, principalmente calcio (Ca). Esta columna propicia una buena resolución cromatográfica entre O_2 , H_2 y N_2 , así como CO y CO_2 a temperaturas bajas 35-100 °C (Cowper & Tech, n.d.). Entretanto, la separación de los hidrocarburos e isómeros de C1-C3, CO_2 , Aire, CO , compuestos oxigenados y sulfurados alcanzan su máxima resolución al utilizar una columna de fase estacionaria porosa de poliestireno-divinil benceno (PS-DVB) en temperaturas comprendidas entre los 60-300°C con elución isotérmica y en gradiente (Szopa et al., 2000; Vorotyntsev et al., 2013; Zhou et al., n.d.).

Dado que el estudio de un proceso de FA requiere de buena separación cromatográfica para todas las posibles especies químicas involucradas, es fundamental emplear ambas columnas; Debido a ello, es esencial acoplar ambas columnas durante el mismo análisis. En consecuencia, el análisis requerirá de utilizar un cromatógrafo que tenga la capacidad de adaptar las dos columnas dentro del mismo equipo o bien, acoplando dos cromatógrafos independientes al mismo sistema fotocatalítico, cada uno equipado con una columna en específico (Zhou et al., n.d.).

Aparte de la columna, la correcta identificación de todas las especies químicas involucradas en el proceso de FA también depende de la relación entre el gas acarreador y los detectores utilizados. Esas especies son fácilmente identificables si se tiene a disposición un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas GC-MS. Por otro lado, cuando no se cuenta con este instrumento, es posible identificar las especies de interés a través del uso de uno o más detectores. Por ejemplo, el detector de conductividad térmica (TCD, por sus siglas en inglés) permite identificar a los gases permanentes reactantes y producidos en la reacción, tales como: H_2 , O_2 , N_2 , CO , CO_2 . Sin embargo, para alcanzar una sensibilidad mínima que permita la correcta identificación de los gases permanentes, es necesario utilizar un gas acarreador que posea una conductividad térmica sustancialmente diferente; siendo el argón (Ar) y el helio (He) los más utilizados (Cowper & Tech, n.d.).

Por ejemplo, cuando el objetivo es identificar H_2 con alta sensibilidad es preferible utilizar Ar en lugar de He como gas acarreador ya que se observa una mayor razón relativa con respecto al He de al menos 8.4 veces (Tabla 1), ya que incrementa la señal analítica del

detector al menos en 3 órdenes de magnitud. En contraste, cuando se desea una mayor sensibilidad para CO y CO₂ es preferible utilizar He en comparación con Ar como gas acarreador, ya que tanto CO y CO₂ muestran una mayor razón relativa con respecto al Ar de 4.15 y 4.94 veces, respectivamente (Tabla 1) (Klee, 2012).

Tabla 1. Conductividad térmica de los gases. Elaboración Propia.

Elemento/ Compuesto	Fórmula	Conductividad Térmica (mW m ⁻¹ K ⁻¹)	*Razón relativa de conductividad térmica (CT alta/ CT baja)
Hidrógeno	H ₂	230.4	CT _{H2} /CT _{Ar} = 10.19 CT _{H2} /CT _{He} = 1.209
Helio	He	190.6	NA
Argón	Ar	22.6	NA
Monóxido de carbono	CO	32.2	CT _{He} /CT _{CO} = 5.9 CT _{CO} /CT _{Ar} = 1.42
Dióxido de carbono	CO ₂	25.1	CT _{He} /CT _{CO2} = 7.59 CT _{CO2} /CT _{Ar} = 1.11

*La razón relativa de conductividad térmica se calcula, dividiendo la conductividad térmica mayor entre la menor, C.T.= Conductividad Térmica; NA= No Aplica

En contraste, cuando el objetivo es identificar a los hidrocarburos pequeños producidos por la reducción de CO₂ en la reacción oscura de la FA se utiliza un Detector de Ionización de Llama (FID, por sus siglas en inglés). Este detector cuantifica las unidades de carbono totales de una molécula. Debido a ello, mientras más átomos de carbono posea una molécula mayor será la sensibilidad del detector y mientras más heteroátomos tenga una molécula menor será la sensibilidad del detector; En este sentido, la sensibilidad decrece en el siguiente orden: Alcanos > Alcoholes >> Ácidos (Klee, 2012).

La detección de los reactivos y productos derivados del proceso de FA en tiempo real requiere del acoplamiento tanto de una columna Moliesive 5A y otra PS-DVB como del acoplamiento de un detector TCD y otro FID conectados en continuo para una detección completa. Para alcanzar este objetivo, es posible acoplar dos sistemas cromatográficos con inyección por válvula automática a través de la siguiente disposición: El cromatógrafo 1 (GC1) está compuesto de una columna Moliesive 5A con detección TCD para la

identificación de gases permanentes. Mientras que, el cromatógrafo 2 (GC2) estará compuesto por una columna HP-PLOT Q (PS-DVB) con detección FID para la identificación de hidrocarburos, tal como se muestra en la Figura 2.

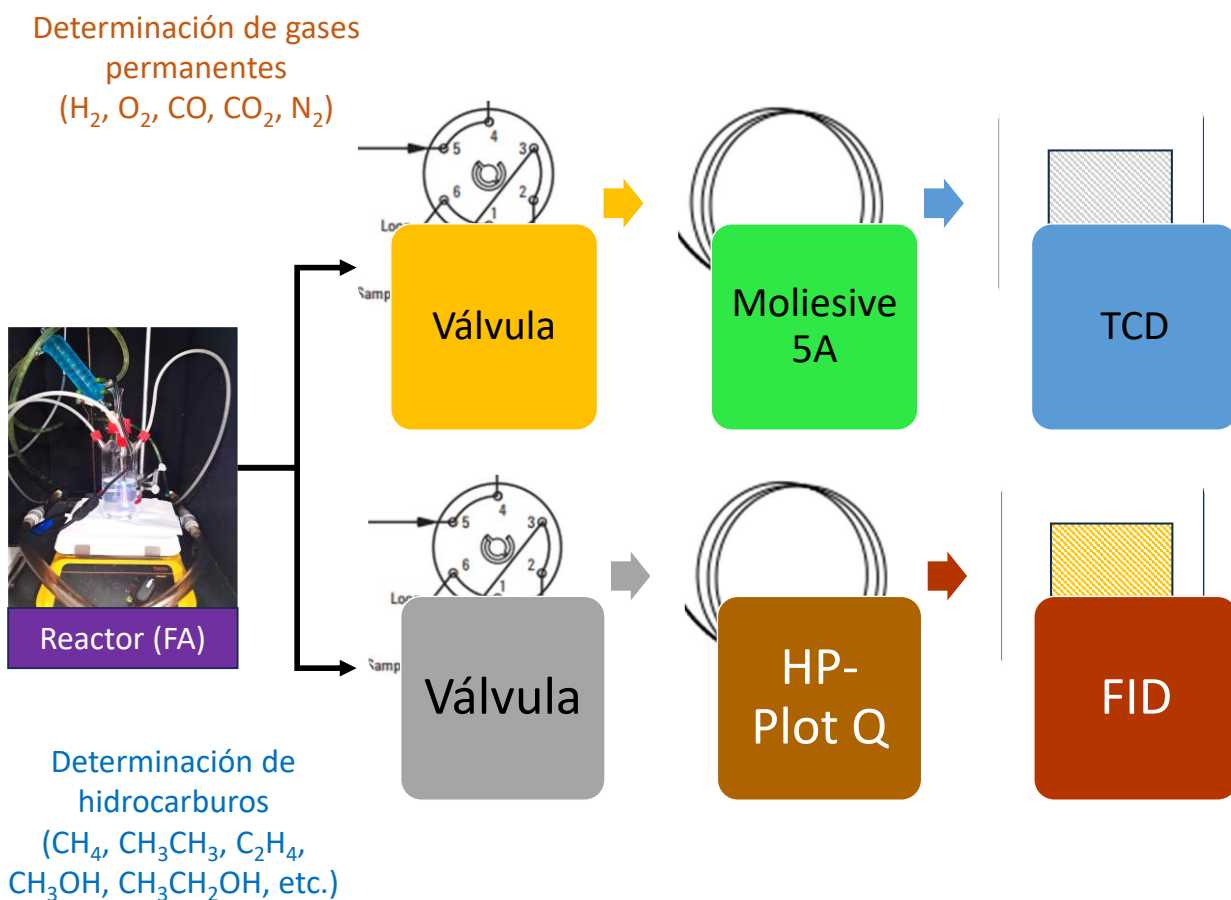


Figura 2. Disposición instrumental de los cromatógrafos de gases para el monitoreo de reacciones de fotosíntesis artificial (FA). Elaboración propia.

La identificación de los compuestos cuando se utilizan detectores diferentes a un espectrómetro de masas precisa del cálculo de parámetros cromatográficos que sean constantes y repetibles durante un análisis cromatográfico (Figura 3). Además, cada uno de ellos ofrece información sobre el comportamiento químico de los analitos en la columna cromatográfica; Por ejemplo: el tiempo de retención (t_r) será el parámetro guía durante la identificación de compuestos, debido a que es un parámetro repetible tanto para una inyección de estándares analíticos como para compuestos provenientes de una muestra desconocida. Además, es fundamental calcular 3 factores adicionales que brindan información sobre la capacidad analítica del protocolo cromatográfico experimental, Por ejemplo: el factor de capacidad (k') representa la velocidad de migración de un analito a través de una columna. Igualmente, la selectividad entre dos

picos cromatográficos (α) indica el grado de separación entre dos compuestos adyacentes bajo un régimen de elución cromatográfica y finalmente, la resolución cromatográfica (R_s), la cual indica el grado de separación entre dos analitos adyacentes considerando la anchura de su pico. Este último parámetro cromatográfico será el más utilizado para definir si el método es capaz de distinguir a dos analitos durante un análisis; Se considera como aceptable una resolución superior a 1.5, la cual representa una separación entre analitos adyacentes de al menos el 99.5%.

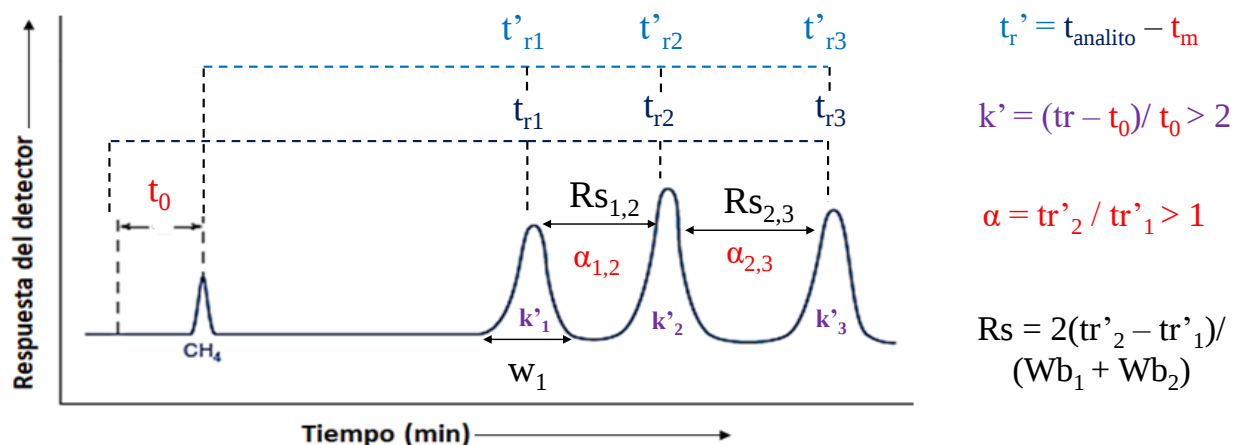


Figura 3. Cromatograma representativo de los parámetros cromatográficos fundamentales para la identificación de compuestos. Elaboración propia.

En el presente trabajo se desarrolló una metodología analítica basada en la detección simultánea de los principales gases involucrados en el procedimiento de fotosíntesis artificial (tanto reactivos como productos) mediante cromatografía de gases con detección por ionización de llama y conductividad térmica (GC-FID/GC-TCD). Los gases permanentes identificados vía GC-TCD son: H_2 , O_2 , Aire (gas de inyección), CO , N_2 y CO_2 ; Mientras que los gases de hidrocarburos identificados por GC-FID son: CH_4 , $CH_3CH_2CH_3$, CH_3OH , CH_3CH_2OH , $CH_3(CH_2)_2OH$, $CH_3(CH_2)_3OH$. En el análisis de gases permanentes se alcanzaron resoluciones entre picos cromatográficos > 1.5 , con tiempos de retención que muestran porcentajes de desviaciones estándar relativas $< 2\%$ RSD. En el apartado 1 se enuncia el desarrollo experimental para la identificación de gases permanentes e hidrocarburos a través de los parámetros cromatográficos fundamentales, estos son: tiempo de retención (t_r), factor de capacidad (k'), selectividad (α) y resolución (R_s). Además, se indica el procedimiento experimental utilizado para determinar las condiciones cromatográficas óptimas para el análisis; En esta sección, se detallan las ecuaciones y experimentos utilizados. En el apartado 2 se presentan los resultados junto con la evaluación de la aplicabilidad del método de detección continua, al evaluar la funcionalidad de un fotocatalizador de Au/TiO_2 (0.3 %m/m) en el protocolo de FA utilizando como medio de reacción agua Mili-Q saturada con CO_2 .

2 Metodología

2.1 Adaptación del sistema microreactor-cromatógrafos.

La adaptación se hizo con el objetivo de configurar un sistema de monitoreo de gases en continuo, en el cual, el flujo del gas dentro del sistema cerrado pueda transportarse desde el microreactor a través de ambos cromatógrafos con un flujo constante durante todo el experimento. Este tipo de monitoreo permite observar incrementos y decrementos asociados al consumo y generación de otros gases formados en la reacción sin sobre presurizar el sistema.

El sistema de reacción de 400ml está constituido por un reactor de vidrio de doble capa con tres bocas conectadas entre el microreactor y ambos cromatógrafos con el objetivo de mantener el sistema cerrado. La primera conexión será utilizada para alimentar el microreactor con los gases requeridos para el sistema de reacción (Letra A, Figura 4a), la segunda transportará los gases producidos durante la FA del microreactor hacia los cromatógrafos a través de un refrigerante (Letra B, Figura 4a) y la tercera boca es la conexión de retorno de gases de los cromatógrafos hacia el microreactor (Letra C, Figura 4a). Asimismo, el sistema tiene dos conexiones adicionales (Letras D, Figura 4a) para conectar un sistema de recirculación de agua. Del mismo modo, la tapa del microreactor está adaptada para insertar una fuente de luz, que para el caso de fotosíntesis artificial será una lámpara de mercurio que irradia a una longitud de onda de 254nm, la cual está localizada en la región ultravioleta del espectro electromagnético (Figura 4b).

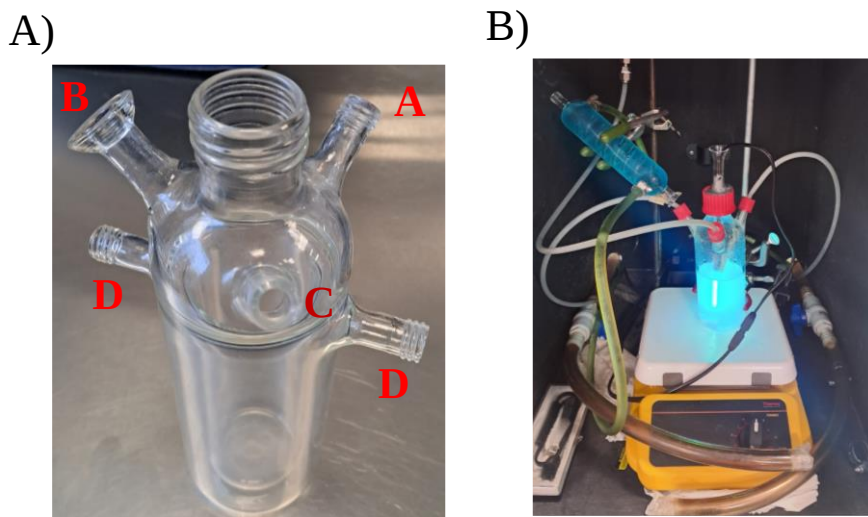


Figura 4. Sistema de microreacción de fotosíntesis artificial. Elaboración propia.

Además, entre el cromatógrafo 1 (GC-FID) y el cromatógrafo 2 (GC-TCD) es fundamental colocar una trampa de humedad y una bomba peristáltica con el objetivo de reducir la

entrada de agua a las columnas del cromatógrafo 2 y mantener el flujo constante en todo el sistema, tal como se muestra en la Figura 5.

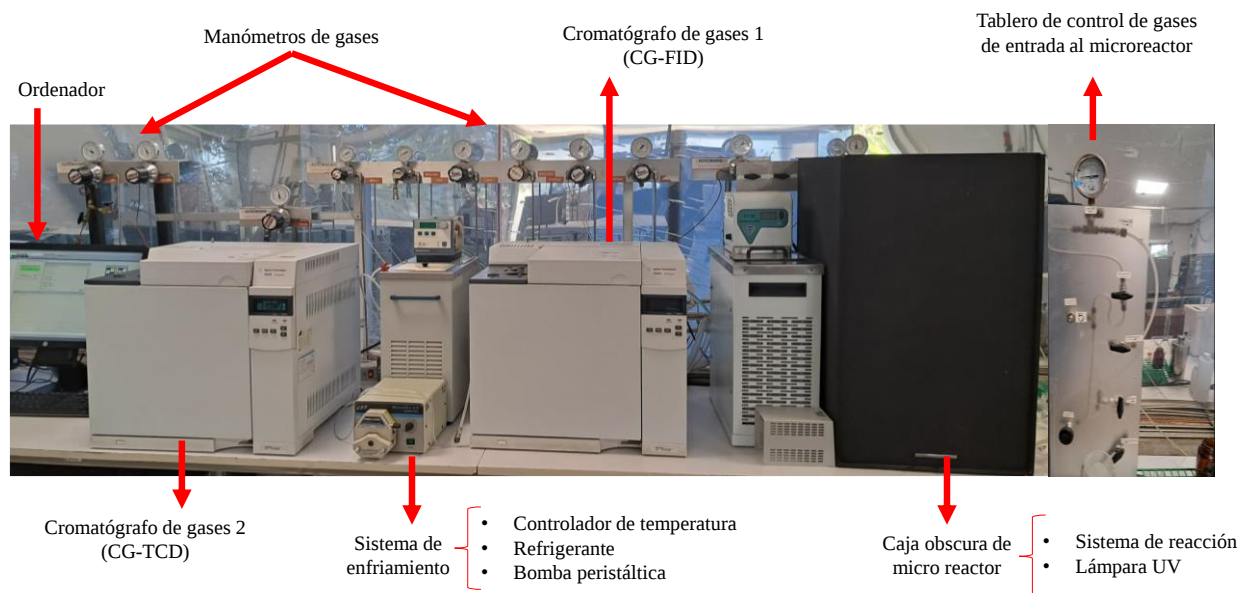


Figura 5. Conexión simultánea del microreactor con los cromatógrafos GC-TCD y GC-FID. Elaboración Propia.

Una vez establecidas las conexiones del sistema cromatográfico, se determinaron las condiciones cromatográficas óptimas para identificar a las diferentes especies químicas involucradas en el proceso de FA en función del detector que brinda la mejor señal analítica para cada una de ellas. La detección de los gases permanentes, a saber: H_2 , O_2 , Aire, CO , N_2 y CO_2 se hizo utilizando el sistema GC-TCD. Entretanto, la detección de CH_4 , $CH_3CH_2CH_3$, CH_3OH , CH_3CH_2OH , $CH_3(CH_2)_2OH$ y $CH_3(CH_2)_3OH$ se realizó con el sistema GC-FID.

2.2 Detección de las especies químicas involucradas en la reacción de fotosíntesis artificial por cromatografía de gases con detección por conductividad térmica (CG-TCD)

La optimización de la identificación de los gases permanentes se hizo a través del tiempo de retención (t_r) de cada especie, la identificación se hizo en tres etapas. La primera de ellas involucró la detección de O_2 y CO_2 , la segunda involucró la detección de O_2 y CO y en la tercera etapa se definieron los picos cromatográficos correspondientes a H_2 , CO y CO_2 . Adicionalmente, en todas las etapas se identificaron los tiempos de retención, factores de capacidad (k'), selectividad (α) y resolución (R_s), descritas en la Figura 3, estos parámetros se asociaron a los gases utilizados para inyectar la muestra y como gas de “make-up” en el análisis, aire y N_2 respectivamente.

2.3 Detección de O₂ y CO₂

Se vertieron 100ml de agua en un microreactor de vidrio de 400ml el cual se conectó a todo el sistema de monitoreo. Después, el microreactor se saturó con 5%V/V de CO₂ balanceado con N₂ dejando ligeramente la entrada del reactor abierta para permitir el ingreso de O₂ del ambiente al sistema, el cual se mantuvo en equilibrio a 10 psi durante 5min. Tan pronto se estableció la atmósfera O₂/N₂/CO₂ se verificó que no hubiera fugas en el sistema a través de una prueba de presión durante 10min. Posteriormente, se inyectaron 25µl en modo split con un flujo de 15:1 y empleando argón (Ar) como gas acarreador con un flujo de 22.6ml/min. La optimización cromatográfica se hizo variando univariadamente cuatro condiciones experimentales, a saber: 1) la temperatura de la válvula de inyección, 2) la temperatura del inyector, 3) la temperatura de la columna y 4) la temperatura del detector; las cuales son mostradas en la Tabla 2.

Tabla 2. Experimentos de optimización cromatográficos estudiados en la atmósfera O₂/N₂/CO₂. Elaboración propia.

No. Experimento	Temperatura de la válvula (°C)	Temperatura del inyector (°C)	Temperatura de la columna (°C)	Temperatura del detector (°C)
1	100	200	60	250
2	125			
3	150			
4	100	150	60	250
5		200		
6	100	200	35	250
7			40	
8			50	
9			60	
10			70	
11	100	200	60	250
12				300

2.4 Detección de CO

La detección del CO en el sistema se hizo bajo las mismas condiciones que la del CO₂. El único cambio que se hizo fue, saturar los 100ml de agua contenida en el microreactor con 5%V/V de CO balanceado con N₂, permitiendo el ingreso de O₂ al sistema a 5psi durante 5min, hasta establecer una atmósfera de O₂/N₂/CO. Posteriormente se inyectaron al cromatógrafo 25 µl de la muestra en modo split con un flujo de 15:1, utilizando argón (Ar) como gas acarreador con un flujo lineal de 22.6ml/min y empleando las condiciones cromatográficas que ofrecieron la mejor señal de detección del CO₂, estas son: las temperaturas de la válvula, el inyector, la columna y el detector fueron de 100, 200, 60 y 250 °C, respectivamente. Además, a cada parámetro se le evaluaron dos temperaturas adicionales, una por arriba y una por debajo de las utilizadas para CO₂, con el fin de verificar si existía alguna diferencia en la señal obtenida, tal como se denota en la Tabla 3.

Tabla 3. Experimentos de optimización cromatográficos estudiados en la atmósfera O₂/N₂/CO. Elaboración Propia.

No. Experimento	Temperatura de la válvula (°C)	Temperatura del inyector (°C)	Temperatura de la columna (°C)	Temperatura del detector (°C)
1	80	200	60	250
2	120	200	60	250
3	100	220	60	250
4	100	180	60	250
5	100	200	50	250
6	100	200	70	250
7	100	200	60	300
8	100	200	60	200

2.5 Detección de H₂ en un sistema saturado con CO₂

La detección de hidrógeno se alcanzó adicionando hidrógeno de ultra alta pureza (Praxair®) en el sistema de reacción el cual se saturó con 5000ppm de CO₂ balanceado con N₂. Dado que los compuestos H₂, O₂, Aire (inyección) y CO eluyen del sistema en tiempos muy cercanos, se permitió el ingreso de O₂ al sistema a 5psi durante 5min, hasta

establecer una atmósfera de $H_2/O_2/CO_2$ con el objetivo de evaluar si las condiciones cromatográficas utilizadas para la detección de CO_2 eran útiles para identificar simultáneamente a los gases involucrados conservando la mejor separación cromatográfica posible.

2.6 Efectos de utilizar como gas acarreador helio o argón sobre la señal analítica de H_2 , CO y CO_2

Se comparó la señal analítica entre H_2 , CO y CO_2 utilizando como gases acarreadores He o Ar; Para ello, se inyectaron al cromatógrafo 25 μ l de la muestra en modo split con un flujo de 15:1 con un flujo lineal de 22.6ml/min. El cromatógrafo se operó en las mismas condiciones de detección que en los experimentos de CO, CO_2 y H_2 .

2.7 Detección de las especies químicas derivadas de la reacción de fotosíntesis artificial por cromatografía de gases con detección por ionización de llama (CG-FID)

La detección y separación de los hidrocarburos bajo estudio se realizó en 2 etapas sucesivas. La primera de ellas estuvo focalizada en separar e identificar los tiempos de retención de los primeros cuatro alcoholes de cadena corta, estos son: Metanol, etanol, propanol y butanol. Adicionalmente, la identificación de cada alcohol se hizo mediante la inyección individual y posterior comparación de los tiempos de retención. La segunda etapa consistió en identificar metano (CH_4) como un subproducto adicional de la FA manteniendo las condiciones de separación utilizadas para separar a los alcoholes alifáticos. La identificación y separación se evaluó a través del cálculo del factor de capacidad (k'), la selectividad (α) y la resolución (R_s), indicadas en la Figura 3.

3 Separación y detección de hidrocarburos ligeros CG-FID

3.1 Detección de alcoholes ligeros (Metanol, Etanol, Propanol y Butanol)

La separación y detección de los alcoholes ligeros (Metanol-Butanol) se hizo mediante inyección directa al cromatógrafo. Para ello, se prepararon 10 ml de una disolución stock que contenía una mezcla de metanol, etanol, propanol y butanol grado HPLC (Sigma-Aldrich, St. Louis) al 25%V/V para cada alcohol. Después, se inyectó 1 μ l en modo split 15:1 de la mezcla de alcoholes con una temperatura del inyector de 200°C utilizando N_2 como gas acarreador con un flujo de 76ml/min; La temperatura de la columna y el detector fueron 120 y 250°C, respectivamente. La llama del detector se mantuvo encendida con una mezcla de aire: hidrógeno (10:1) con un flujo constante de 3.8ml/min.

La separación cromatográfica de los hidrocarburos se promovió aplicando un gradiente de temperatura. En una primera etapa, la temperatura inicial (T_0) se llevó a una temperatura máxima (T_1) mediante la aplicación de un gradiente de temperaturas (ΔT),

al terminar el análisis cromatográfico, se recuperaron las condiciones iniciales mediante un gradiente de enfriamiento (ΔT_{En}) tal como se resume en la Tabla 4.

Tabla 4. Gradientes de temperatura aplicados para la separación de hidrocarburos. Elaboración Propia.

Gradiente	T_0 (°C)	ΔT (°C min ⁻¹)	T_1 (°C)	ΔT_{En} (°Cmin ⁻¹)
1	120 por 4min	40	160 por 3min	40
2	120 por 4min	50	170 por 3min	50
3	130 por 4min	60	190 por 3min	60

Donde: T_0 = temperatura inicial, ΔT = Gradiente de temperatura, ΔT_{En} = Temperatura de enfriamiento

3.2 Detección de metano y propano por CG-FID

La detección de CH_4 y $CH_3CH_2CH_3$ se hizo bajo las mismas condiciones instrumentales utilizadas para los alcoholes ligeros, pero de forma independiente. En este sentido, el microreactor con 100 ml de agua se saturó con 5000ppm metano o propano ppm (según sea el caso) balanceado con N_2 hasta establecer una atmósfera cerrada de CH_4/N_2 o $CH_3CH_2CH_3/N_2$.

4 Aplicabilidad del método en reacciones de fotosíntesis artificial. Evaluación del catalizador Au/TiO₂ al 0.3 %m/m

Para cada reacción se adicionaron 100ml de agua Mili-Q y 20mg del catalizador evaluado en un micro reactor de 250ml, el cual se adaptó al sistema de monitoreo compuesto por ambos cromatógrafos (GC-TCD y GC-FID). Después, la disolución se purgó con N_2 de alta pureza durante 30 min para eliminar la presencia de O_2 . Posteriormente, la disolución se saturó con 5%V/V de CO_2 balanceado con N_2 . Una vez preparado el sistema de reacción, se introdujo una lámpara de luz ultravioleta de mercurio (Hg) que emite radiación con una longitud de onda de $\lambda = 254nm$. Los cromatógrafos utilizados para el monitoreo fueron operados en las mismas condiciones instrumentales descritas en los numerales 2 y 3 del presente informe; el seguimiento de la reacción se hizo inyectando una muestra en ambos cromatógrafos a los 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270 y 300 min. La identificación de los compuestos se hizo comparando los tiempos de retención y factores de capacidad (t_r y k') de las muestras contra los estándares identificados.

5 Resultados

5.1 Detección de O₂, CO₂ por CG-TCD

Los cambios de la temperatura de la válvula, inyector y detector no influyeron en la retención cromatográfica de ninguno de los compuestos estudiados. Mientras que, el incremento en la temperatura de la columna cromatográfica se observa una reducción en los tiempos de retención de todos los analitos, siendo el aire y el CO₂ los más sensibles a este efecto. En este sentido, un menor tiempo de retención refleja un decremento de la capacidad que tiene la columna para retener a los compuestos (k' menor) y por lo tanto un menor poder de separación, lo cual se comprueba con la disminución de las magnitudes determinadas para la selectividad (α) y la resolución (R_s) entre O₂ y Aire, así como N₂ y CO₂ a una temperatura de 70°C (Tabla 5). De forma similar, la temperatura de 50 °C no provee la energía de separación necesaria para resolver los picos cromatográficos asociados a O₂ y aire ($R_s < 1$).

Sin embargo, cuando la columna tiene una temperatura de 60°C los factores de k' , α y R_s son aceptables y garantizan una separación superior al 99%, permitiendo la correcta identificación de todas las especies involucradas en un tiempo de análisis menor a los 3 minutos y con una probabilidad mínima (<1%) de obtener un falso positivo (Figura 6), lo cual concurre con lo señalado por (Harvey, 2000; Rouessac et al., 2008).

El análisis en un periodo corto es fundamental, ya que, al ser un método que debe hacer inyecciones de forma automática cada 30min, es indispensable que el análisis dure menos de 5min para que se obtenga una estabilidad de la columna sin muestra por periodo de 25min antes de la siguiente inyección.

Tabla 5. Parámetros cromatográficos de O₂, Aire, N₂ y CO₂ en función de la temperatura de la columna cromatográfica. Elaboración Propia.

Analito	tr (min)	t'r (min)	W _{base} (min)	k'	α	R _s
Temperatura 50°C						
O ₂	0.396	0.331	0.008	5.1	1.0	0.7
Aire	0.423	0.358	0.034	5.5	1.1	1.1
N ₂	2.009	1.944	0.039	29.9	3.3	49.9
CO ₂	2.249	2.184	0.009	33.6	1.1	10.0
Temperatura 60°C						

O ₂	0.396	0.331	0.008	5.1	1.2	6.7
Aire	0.423	0.358	0.034	5.5	1.1	1.5
N ₂	1.829	1.764	0.039	27.1	3.1	44.2
CO ₂	2.083	2.018	0.009	31.0	1.1	10.6
Temperatura 70°C						
O ₂	0.336	0.271	0.008	4.2	1.0	0.5
Aire	0.363	0.298	0.034	4.6	1.1	1.3
N ₂	1.799	1.734	0.039	26.7	5.0	51.4
CO ₂	2.003	1.938	0.009	29.8	1.1	8.5

tr= tiempo de retención, t'r= tiempo de retención corregido W_{base} = Ancho del pico a la base.

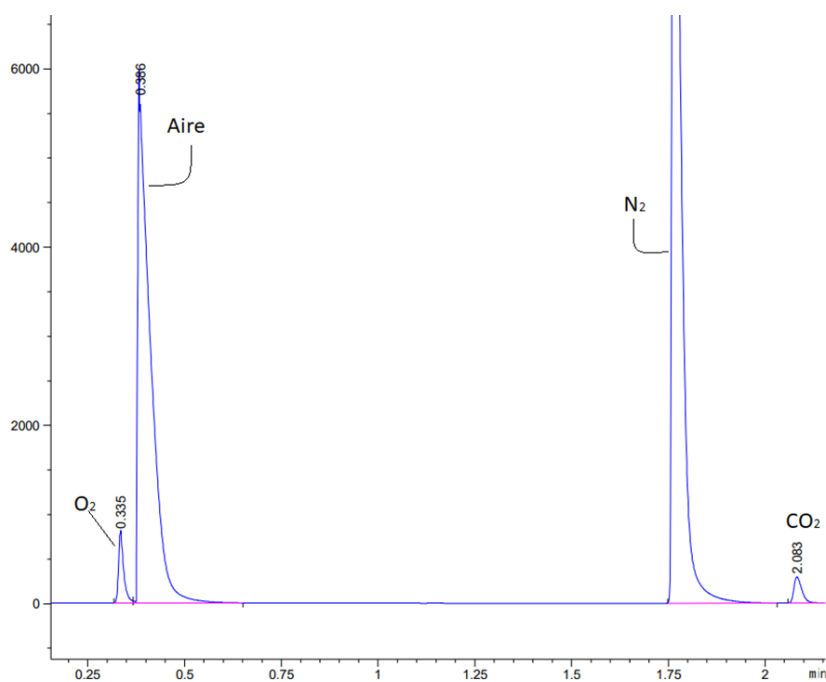


Figura 6. Cromatograma representativo de O₂ y CO₂ con una temperatura de la columna de 60°C. Elaboración propia.

5.2 Detección de CO por CG-TCD

De manera análoga al CO₂, las temperaturas de la válvula de inyección, el inyector y el detector tampoco tuvieron un efecto significativo sobre el área producida por el pico cromatográfico asociado al CO (Figura 7). Mientras que el aumento de la temperatura de la columna cromatográfica mostró una reducción en el tiempo de retención del CO (Tabla 6) y por ello un decremento en la capacidad de retención y resolución cromatográfica. En este sentido, se busca una temperatura que favorezca la resolución cromatográfica entre los componentes. Como se puede observar en la Tabla 6, al usar una temperatura en la columna superior a los 60°C es posible identificar a todos los componentes de la mezcla sin traslapar sustancialmente los picos cromatográficos, esto es: se determinaron selectividades (α) superiores a 1 y resoluciones (R_s) mayores o iguales a 1.5. En contraste, las temperaturas de 50 y 70°C no proveen las condiciones necesarias para obtener una resolución aceptable, particularmente entre los picos cromatográficos de O₂ y el aire. En este sentido, se seleccionó una temperatura de columna de 60°C.

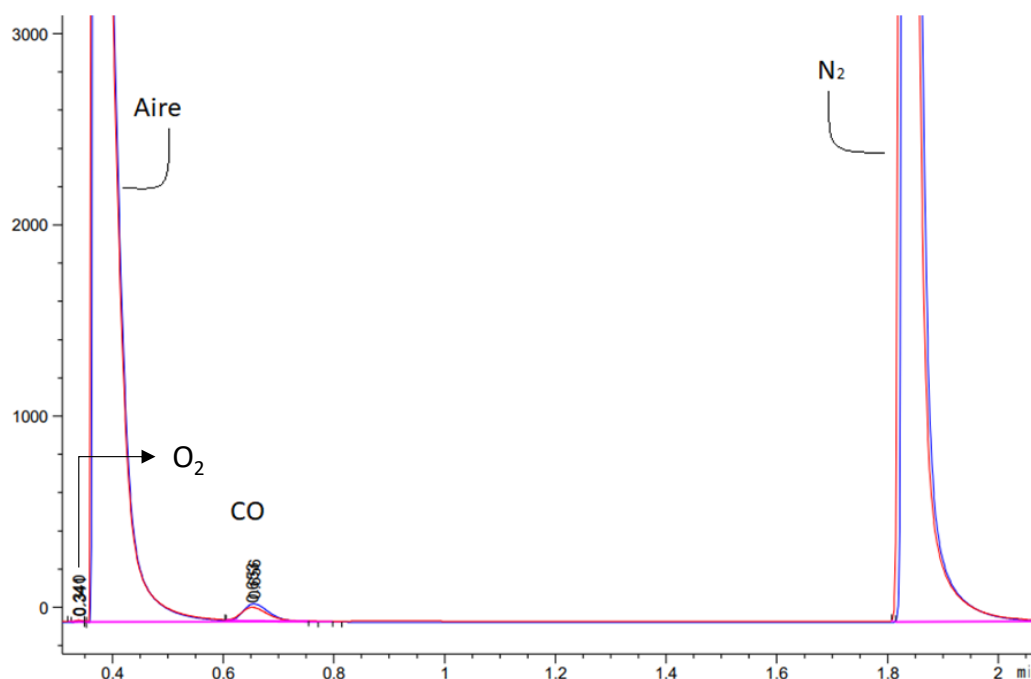


Figura 7. Cromatograma representativo de CO₂ por GC-TCD. Elaboración propia.

Tabla 6. Parámetros cromatográficos de O₂, Aire, CO y N₂ en función de la temperatura de la columna cromatográfica. Elaboración propia.

Analito	tr (min)	t'r (min)	W _{base} (min)	k'	α	Rs
Temperatura 50°C						
O ₂	0.396	0.331	0.008	5.1	1.0	0.7
Aire	0.423	0.358	0.034	5.5	1.1	1.1
CO	0.661	0.596	0.015	9.2	1.7	9.8
N ₂	2.009	1.944	0.039	29.9	3.3	49.9
Temperatura 60°C						
O ₂	0.396	0.331	0.008	5.1	1.2	6.7
Aire	0.423	0.358	0.034	5.5	1.1	1.5
CO	0.636	0.571	0.015	8.8	1.6	8.7
N ₂	1.829	1.764	0.039	27.1	3.1	44.2
Temperatura 70°C						
O ₂	0.336	0.271	0.008	4.2	1.0	0.5
Aire	0.363	0.298	0.034	4.6	1.1	1.3
CO	0.412	0.347	0.015	5.3	1.2	2.0
N ₂	1.799	1.734	0.039	26.7	5.0	51.4

tr= tiempo de retención, t'r= tiempo de retención corregido W_{base}= Ancho del pico a la base.

5.3 Detección de H₂ por CG-TCD

La detección de H₂ se realizó bajo las mismas condiciones operativas de CO y CO₂ permitiendo el ingreso de O₂ al sistema. Bajo estas condiciones se observó una resolución mayor al 99.9% (Rs=6.7) entre los picos cromatográficos de H₂ (tr=0.342min) y O₂ (tr=0.396min) así como entre los picos de O₂ y aire (tr=0.423min) Tabla 7. Donde, a pesar de eluir casi en el mismo tiempo de retención es posible identificar claramente la presencia de ambos reduciendo la posibilidad de confundir ambas especies a un 0.01%.

Al utilizar una temperatura de la columna a 60°C es posible identificar a todas las especies químicas involucradas en la detección por GC-TCD, se decidió utilizar esta temperatura para monitorear la presencia de los gases permanentes de forma continua en las reacciones de fotosíntesis artificial (Figura 8).

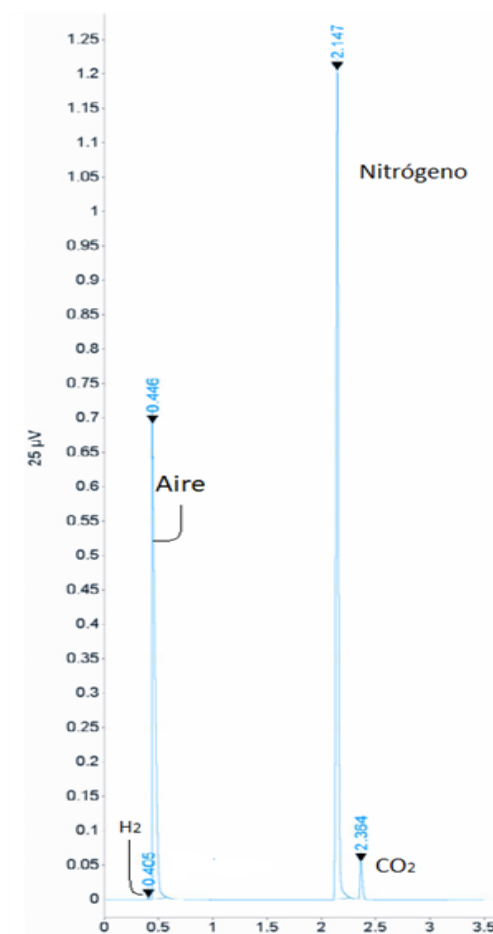


Figura 8. Cromatograma representativo de H₂ por GC-TCD. Elaboración propia.

Tabla 7. Parámetros cromatográficos de H₂, O₂, Aire, CO, N₂ y CO₂ a 60°C. Elaboración Propia.

Analito	tr (min)	t'r (min)	W _{base} (min)	k'	α	Rs
H ₂	0.342	0.277	0.007	4.3	---	
O ₂	0.396	0.331	0.008	5.1	1.2	6.7
Aire	0.423	0.358	0.034	5.5	1.1	1.5

CO	0.636	0.571	0.015	8.8	1.6	8.7
N ₂	1.829	1.764	0.039	27.1	3.1	44.2
CO ₂	2.083	2.018	0.009	31.0	1.1	10.6

t_r = tiempo de retención, t'_r = tiempo de retención corregido W_{base} = Ancho del pico a la base.

5.4 Efecto del gas acarreador He o Ar sobre la señal analítica de H₂, CO y CO₂

En la Tabla 8 se presenta el cambio de la señal analítica de H₂, CO y CO₂ cuando se utiliza argón o helio como gas acarreador. Al utilizar helio como gas acarreador se observa un incremento de 8.555 y 5.879 en la señal de CO y CO₂ en comparación con el argón; Sin embargo, se observa una reducción en la señal de hidrógeno de al menos 7.9 veces. En contraste, se observa un efecto contrario en el comportamiento de la señal analítica al emplear argón como gas acarreador, ya que CO y CO₂ redujo su señal, mientras que el hidrógeno aumenta sustancialmente (Tabla 8). Los cambios en la señal analítica se atribuyen a la relación existente entre el gas acarreador y los gases estudiados.

El cambio sustancial en la señal analítica es adjudicado a la diferencia de la conductividad térmica entre los gases analizados y los gases acarreadores (He y Ar) Tabla 8. Debido a que el detector de conductividad térmica opera comparando la conductividad térmica del gas acarreador con la del analito, mientras mayor sea la diferencia entre ellas mejor será la sensibilidad del detector, por el contrario, cuando más parecidas son las conductividades, menor será la sensibilidad (Klee, 2012).

Es fundamental tener claro que el precio del He de ultra alta pureza (UAP) es superior al de argón (UAP). En este sentido, al considerar que incluso con la reducción de la señal analítica de CO y CO₂ el utilizar argón como gas acarreador es posible observar la presencia de ambas especies con una sensibilidad aceptable para un experimento de identificación a menores costos; a razón de ello, se decidió utilizar Ar para experimentos exploratorios y He para experimentos de optimización de reacción sobre catalizadores con una elevada actividad fotocatalítica.

Tabla 8. Cambio en el área cromatográfica de H₂, CO y CO₂ en función del gas acarreador. Elaboración propia.

Analito	Conductividad Térmica (mW/mK)	Área (u.a.) Utilizando He	Área (u.a.) Utilizando Ar	Cambio en la señal analítica del analito (He/Ar)
*He	190.6	---		
*Ar	22.6	---		
H ₂	230.4	70	550	0.127
O ₂	33.7	330	346	0.954
Aire	24.0	1330	1246	1.067
CO	32.3	385	45	8.555
N ₂	32.3	3426	3406	1.006
CO ₂	25.1	488	83	5.879

*Gases acarreadores

5.5 Separación y detección de hidrocarburos ligeros CG-FID

5.5.1 Detección de alcoholes

En la Figura 9 se muestra el cromatograma representativo de la separación de los alcoholes ligeros; El gráfico presenta un perfil de elución típico de una serie homologa. Las series homologas reflejan un tiempo de retención incremental para las moléculas que contienen un mayor número de carbonos en la cadena alifática de la familia de alcoholes estudiados. En todos los gradientes aplicados se observa que tanto el factor de retención (k'), la selectividad (α) y la resolución cromatográfica (R_s) son aceptables y garantizan la completa separación (Tabla 9). Sin embargo, el gradiente de temperaturas 3 (descrito en la sección 3 de la metodología) mantuvo una completa separación de los analitos, pero redujo el tiempo de análisis total a 10 minutos por muestra; Debido a ello, se seleccionó el gradiente 3 para la detección inequívoca de los analitos (Tabla 9).

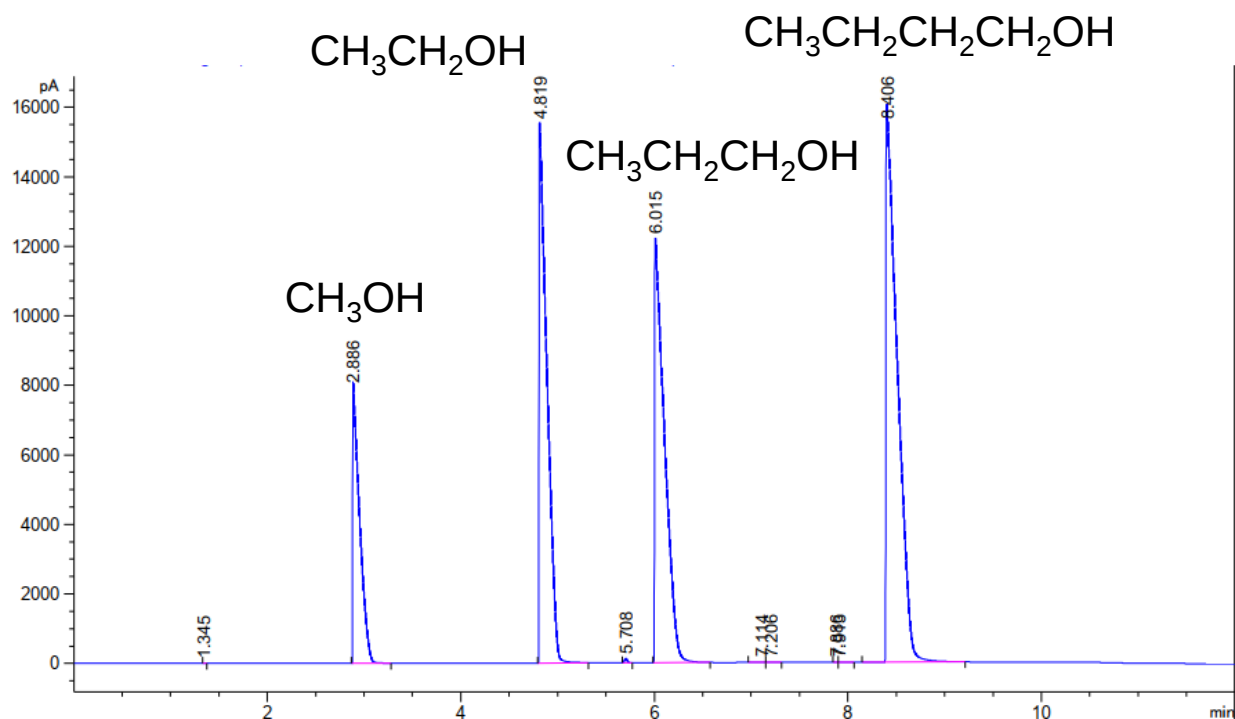


Figura 9. Cromatograma representativo de la elución de alcoholes ligeros por GC-FID. Elaboración propia.

5.5.2 Detección de metano y propano

Una vez establecido el método de separación y detección de los alcoholes con el gradiente de temperatura 3, se utilizaron las mismas condiciones cromatográficas para identificar la presencia de los gases metano y propano, Figuras 10 y 11, respectivamente. En este sentido, ambos gases mostraron una elución rápida del sistema cromatográfico exhibiendo los menores tiempos y factores de retención (k') (Tabla 9). No obstante, ambos están separados en su totalidad entre ellos (resolución cromatográfica superior al 99.9% y con respecto a los alcoholes, por lo que su detección durante un proceso de fotosíntesis artificial es factible aplicando las mismas condiciones cromatográficas que se utilizaron para los alcoholes ligeros.

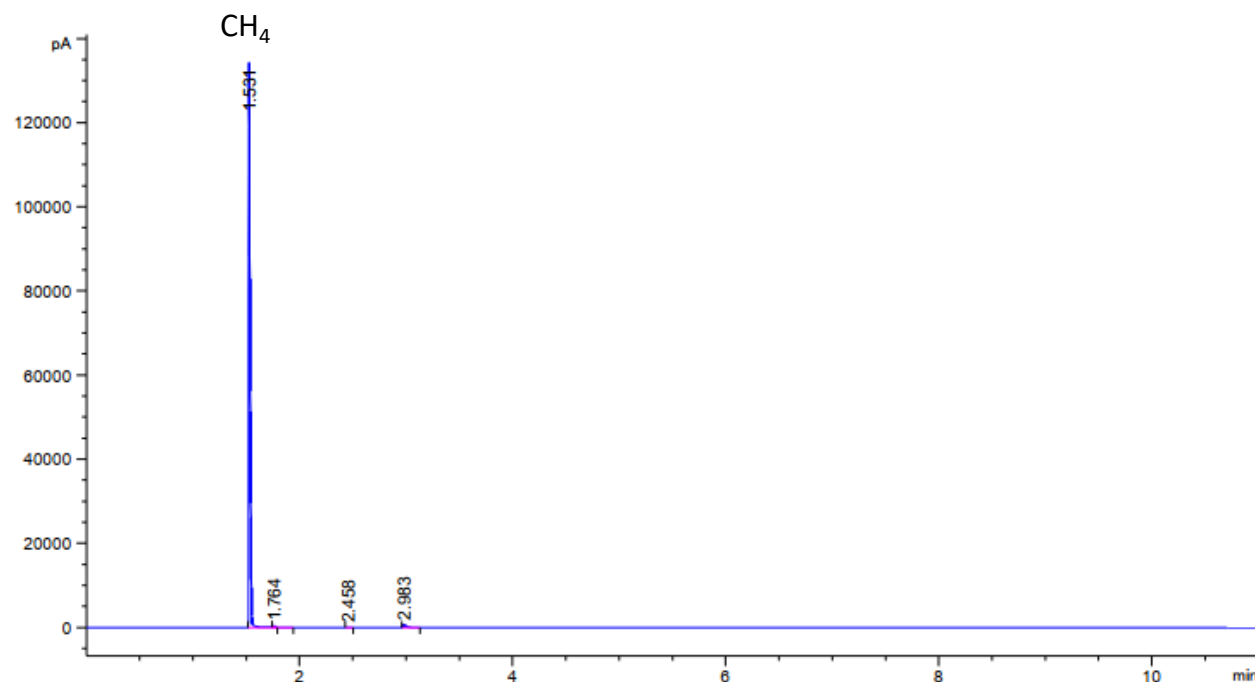


Figura 10. Cromatograma representativo del gas metano. Elaboración propia.

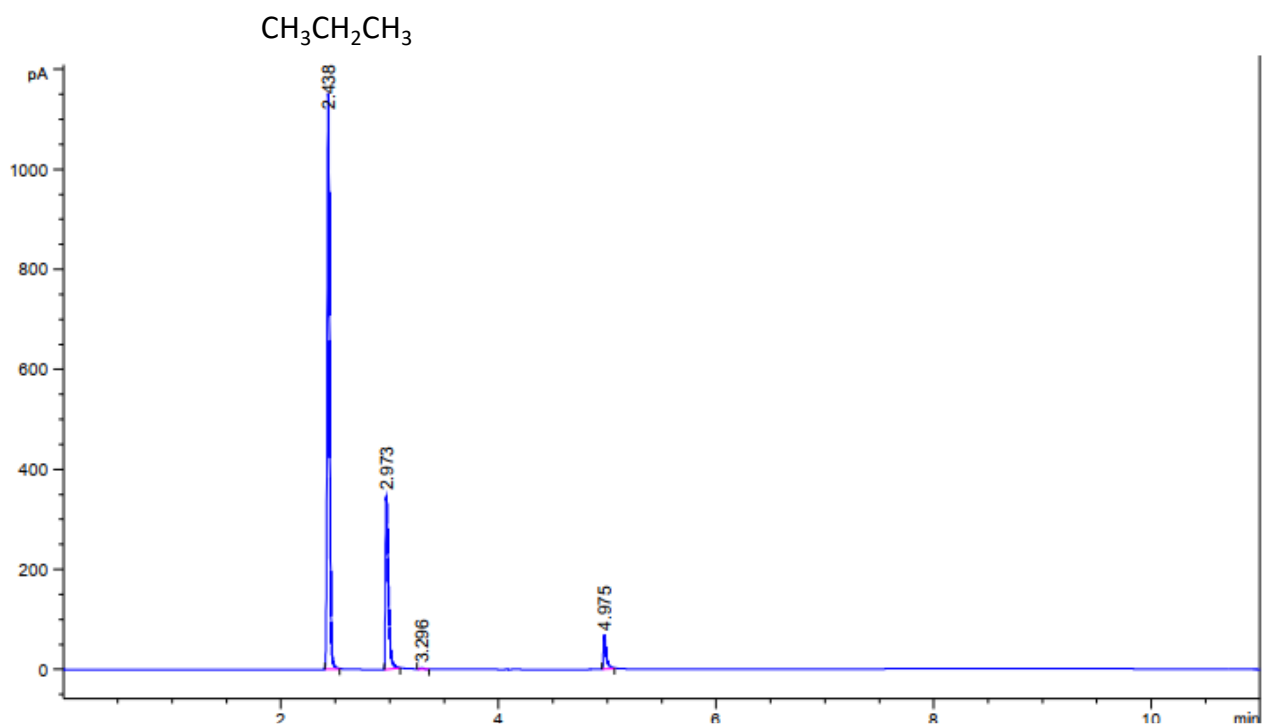


Figura 11. Cromatograma representativo del gas propano. Elaboración propia.

Tabla 9. Parámetros cromatográficos de metano, propano y alcoholes. Elaboración propia.

Analito	tr (min)	t'r(min)	W _{base} (min)	k'	α	Rs	TTA (min)
Gradiente 1							
Metano	1.553	1.19	0.0144	18.3	---	---	13
Propano	2.488	2.126	0.0277	32.7	1.8	44.4	
Metanol	3.551	3.189	0.078	49.1	1.5	20.1	
Etanol	6.213	5.85	0.093	90	1.8	31.1	
Propanol	7.552	7.189	0.103	110.6	1.2	13.7	
Butanol	10.567	10.204	0.1155	157	1.4	27.6	
Gradiente 2							
Metano	1.543	1.18	0.0141	18.2	---	---	12
Propano	2.468	2.106	0.0272	32.4	1.8	44.8	
Metanol	3.206	2.844	0.075	43.7	1.4	14.4	
Etanol	5.221	4.859	0.086	74.7	1.7	25.0	
Propanol	6.303	5.940	0.942	91.4	1.2	2.1	
Butanol	9.142	8.779	0.1035	135.1	1.5	5.4	
Gradiente 3							
Metano	1.531	1.168	0.0144	18.0	---	---	10
Propano	2.438	2.075	0.0277	31.9	1.8	43.1	
Metanol	2.888	2.525	0.066	38.9	1.2	9.6	
Etanol	4.819	4.456	0.073	68.6	1.8	27.8	
Propanol	6.015	5.652	0.089	87.0	1.3	14.8	

Butanol	8.406	8.043	0.1030	123.7	1.4	24.9	
---------	-------	-------	--------	-------	-----	------	--

tr= tiempo de retención, t'r= tiempo de retención corregido, W_{base} = Ancho del pico a la base, TTA= Tiempo total de análisis

Finalmente, en la Tabla 10 se resumen las condiciones de operación cromatográficas que favorecieron la detección de los gases permanentes, los hidrocarburos y alcoholes ligeros por el acoplamiento de las metodologías GC-TCD y GC-FID.

Tabla 10. Condiciones cromatográficas de los métodos GC-TCD y GC-FID. Elaboración propia.

Condiciones cromatográficas del método GC-TCD para identificar (H₂, O₂, Aire, CO, N₂ y CO₂)	
Válvula de inyección e inyector	T _{válvula} 150°C, flujo 22.6ml min ⁻¹ , T _{inyector} 200°C, presión 15 psi, radio de split 15:1
Columna cromatográfica	Columna Molsieve 5A (30m × 0.33mm, 10μm) T60°C, elución isotérmica, flujo 1.5ml min ⁻¹ .
Detector	T250°C, flujo de referencia 20ml min ⁻¹ , flujo del gas "make up" N ₂ 5ml min ⁻¹ .
Condiciones cromatográficas del método GC-FID para identificar (CH₄, CH₃CH₂CH₃, CH₃OH, CH₃CH₂OH, CH₃(CH₂)₂OH, CH₃(CH₂)₃OH)	
Válvula de inyección e inyector	T _{válvula} 100°C, T _{inyector} 100°C, flujo 20ml min ⁻¹ , radio de split 20:1, flujo de split 76ml min ⁻¹ .
Columna cromatográfica	Columna HP-PLOT Q (-60°C a 270°C, 30m × 53mm, 40μ), elución por gradiente de temperatura, T _{inicial} =130°C, T _{intermedia} 1 y 2=190°C y 220°C, ΔT=60°C min ⁻¹
Detector	T250°C, flujo de aire 400ml min ⁻¹ , flujo de hidrógeno 40 ml min ⁻¹ , Flujo de "make up" gas N ₂ 5ml min ⁻¹

5.6 Estudio de la aplicabilidad del método en reacciones de fotosíntesis artificial. Evaluación del catalizador Au/TiO₂ 0.3 %m/m

La aplicabilidad del método se estudió en una reacción de fotosíntesis artificial conducida por un fotocatalizador en medio acuoso únicamente. El seguimiento de la reacción

involucró la detección y observación de cambios en la señal analítica de los siguientes compuestos: H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , $CH_3CH_2CH_3$ y los primeros 4 alcoholes ligeros ($MeOH$ - $ButOH$).

La Figura 13 muestra los cromatogramas obtenidos en el sistema GC-TCD, donde se detectaron las señales propias de H_2 ($t_r=0.342min$) y de CO_2 ($t_r=2.083min$) pero no se identificó la presencia de CO . En el caso del hidrógeno, el área aumenta conforme incrementa el tiempo de reacción; Por el contrario, conforme aumenta el tiempo de reacción el pico asociado al CO_2 disminuye su señal analítica. El aumento de H_2 , reducción de CO_2 y la ausencia de CO sugiere que los reactivos involucrados se están transformando en otros compuestos orgánicos, lo cual se comprobó al estudiar la formación de hidrocarburos ligeros en el sistema GC-FID, tal como se muestra en la Figura 14.

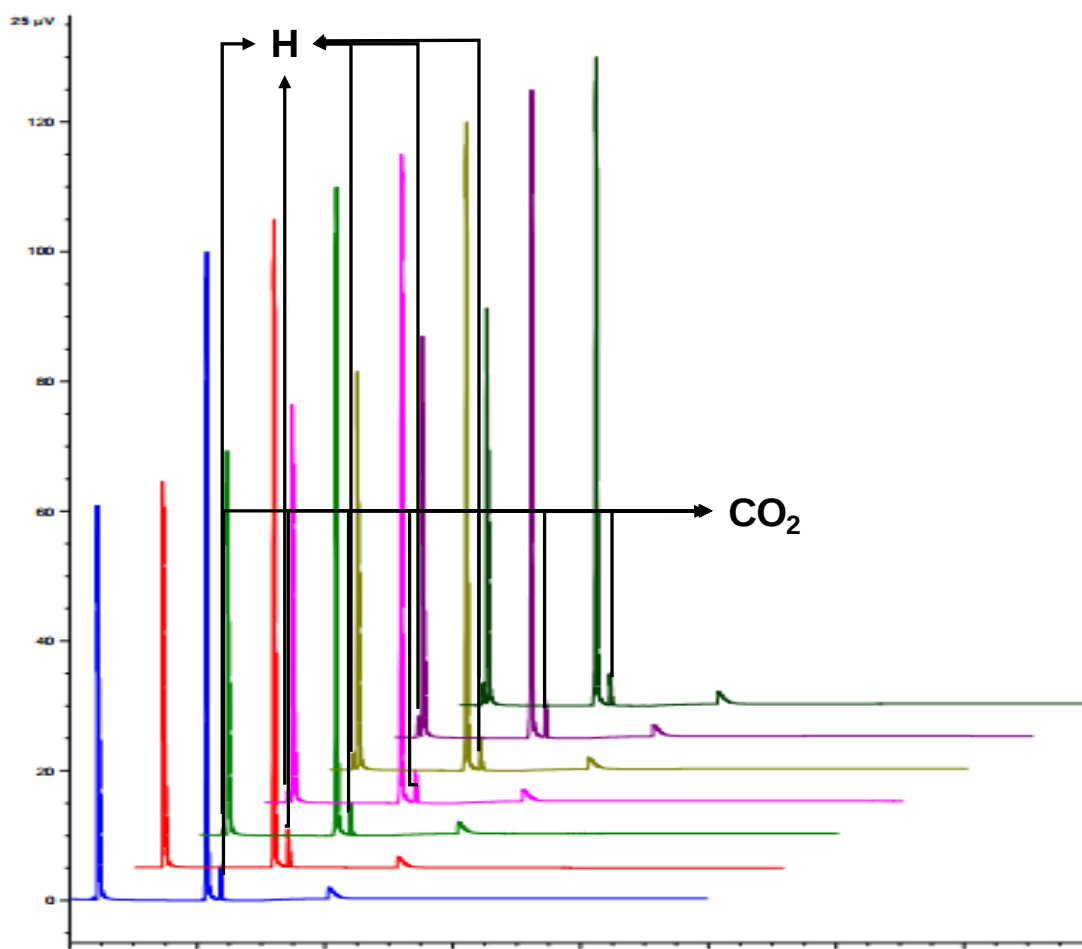


Figura 13. Cromatograma representativo del monitoreo de la reacción de fotosíntesis artificial a través del sistema GC-TCD. Elaboración propia.

En la Figura 14 se muestra el cromatograma de obtenido mediante el monitoreo por GC-FID, en el cual se detectó la presencia de metano (CH_4) y etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) como productos mayoritarios del proceso de fotosíntesis artificial, los cuales se identificaron a través de su tiempo de retención, esto es: CH_4 $t_r=1.532\text{min}$ y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $t_r=4.882\text{min}$, así como su factor de retención CH_4 $k'=18$ y $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $k'=68.6$. Además, fue posible observar la presencia de otros cuatro compuestos desconocidos (descritos como D1-D4) que exhibieron los siguientes tiempos de retención $t_{rD1}=1.691\text{min}$, $t_{rD2}=1.754\text{min}$, $t_{rD3}=3.015\text{min}$ y $t_{rD4}=3.314\text{min}$. La detección de metano, etanol y los 4 compuestos desconocidos en un sistema selectivo a átomos de carbono (GC-FID) confirma el hecho de que la transformación de CO_2 dentro del microreactor encuentra como destino final la formación de hidrocarburos y alcoholes ligeros, confirmando así que la reacción de fotosíntesis si se realizó.

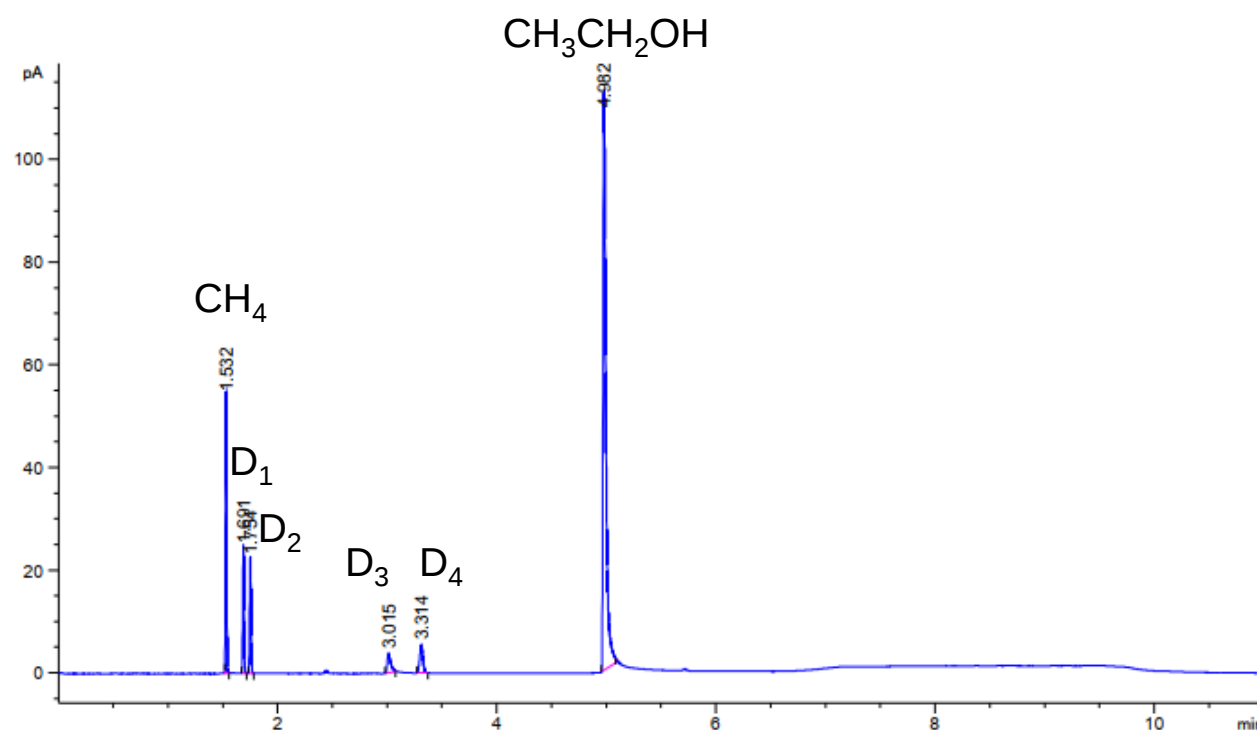


Figura 14. Cromatograma representativo del monitoreo de la reacción de fotosíntesis artificial a través del sistema CG-FID. Elaboración propia.

6 Conclusiones

Se desarrolló un sistema analítico a través del acoplamiento de un sistema de microreacción acoplado a dos cromatógrafos con distinto principio de detección (GC-TCD) y (GC-FID) que fue capaz de monitorear en continuo la aparición y desaparición de gases permanentes e hidrocarburos ligeros (alifáticos y alcoholes) involucrados como

reactivos o productos en reacciones de fotosíntesis artificial. Las condiciones cromatográficas aplicadas en ambos sistemas permitieron obtener una elución altamente repetible de los analitos por lo que el tiempo (t_r) y el factor de retención (k') permanecen constantes y facilitan la identificación específica de las especies monitoreadas para cada análisis de forma independiente. Además, la resolución obtenida entre las especies evaluadas disminuye el riesgo de cometer falsos positivos y/o falsos negativos durante el estudio cualitativo.

7 Agradecimientos

Se agradece al proyecto A1-S-18269 otorgado por el CONACHYT que tiene por nombre “Entendiendo a los catalizadores soportados en condiciones dinámicas de reacción” otorgado al Dr. Rodolfo Zanella Specia.

8 Referencias bibliográficas

Al, H.-P., Kci, K., Sodium, S. ", Al, S. H.-P., & Proprietary, M. ". (n.d.). *Table 2. HP-PLOT Al 2 O 3 Columns Column Deactivation Type Polarity Application Strength.*

Cowper, C. J., & Tech, G. Q. (n.d.). *GAS ANALYSIS: GAS CHROMATOGRAPHY.*

Handoko, A. D., Li, K., & Tang, J. (2013). Recent progress in artificial photosynthesis: CO₂ photoreduction to valuable chemicals in a heterogeneous system. In *Current Opinion in Chemical Engineering* (Vol. 2, Issue 2, pp. 200–206). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2012.12.003>

Harvey, D. (2000). *Modern Analytical Chemistry* (International Edition, Ed.). McGrawHill.

Ji, Y., Xu, J., Sun, H., & Liu, J. (2022). Artificial Photosynthesis(AP): From Molecular Catalysts to Heterogeneous Materials. In *Chemical Research in Chinese Universities* (Vol. 38, Issue 3, pp. 688–697). Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. <https://doi.org/10.1007/s40242-022-2045-6>

Kärkäs, M. D., Verho, O., Johnston, E. V., & Åkermark, B. (2014). Artificial photosynthesis: Molecular systems for catalytic water oxidation. In *Chemical Reviews* (Vol. 114, Issue 24, pp. 11863–12001). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/cr400572f>

Klee, M. S. (2012). Detectors. In *Gas Chromatography* (pp. 307–347). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385540-4.00012-2>

Passalacqua, R., Centi, G., & Perathoner, S. (2015). *Solar Production of Fuels from Water and CO₂: Perspectives and Opportunities for a Sustainable Use of*

Renewable Energy Solar Production of Fuels from Water and CO₂: Per-spectives and Opportunities for a Sustainable Use of Renewable Energy. Oil. 70(5), 799–815.
<https://doi.org/10.2516/ogst/2015034i>

Rouessac, F., Rouessac, A., & Brooks, S. (2008). Chemical Analysis Modern Instrumentation Methods and Techniques. In *Seafood and Freshwater Toxins: Pharmacology, Physiology, and Detection, Second Edition*.
<https://doi.org/doi.org/10.1021/ed085p373>

Szopa, C., Sternberg, R., Coscia, D., Raulin, F., & Vidal-Madjar, C. (2000). Gas chromatography for in situ analysis of a cometary nucleus II. Analysis of permanent gases and light hydrocarbons with a carbon molecular sieve porous layer open tubular column. In *Journal of Chromatography A* (Vol. 904).
www.elsevier.com/locate/chroma

Vorotyntsev, V. M., Mochalov, G. M., & Baranova, I. V. (2013). Gas chromatographic determination of admixtures of permanent gases, CO, CO₂, and hydrocarbons in methylsilane. *Journal of Analytical Chemistry*, 68(2), 152–155.
<https://doi.org/10.1134/s1061934813020202>

Zhou, Y., Wang, C., & Firor, R. (n.d.). *Analysis of Permanent Gases and Methane with the Agilent 6820 Gas Chromatograph Application*.