

Eliminación de NO_x mediante fotocatálisis heterogénea

Tesis Doctoral

María José Hernández Rodríguez

Programa Oficial de Doctorado en Oceanografía

Las Palmas de Gran Canaria
Abril de 2017





D^a MARÍA ISABEL PADILLA LEÓN, SECRETARIA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS DEL MAR, ÓRGANO RESPONSABLE DEL PROGRAMA DE DOCTORADO EN OCEANOGRAFÍA, DE LA UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA.

CERTIFICA

Que el Consejo de Doctores del Programa de Doctorado en Oceanografía, en su sesión de fecha 24 de abril de 2017, tomó el acuerdo de dar el consentimiento para su tramitación de la tesis doctoral titulada: "Eliminación de NOx Mediante Fotocatálisis Heterogénea", presentada por la doctoranda: **D^a María José Hernández Rodríguez**, dirigida por los Doctores: D. José Miguel Doña Rodríguez y D^a Elisenda Pulido Melián.

Y para que así conste, a efectos de lo previsto en el Artº 6 del Reglamento para la elaboración, tribunal defensa y evaluación de tesis doctorales de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, firmo el presente en Las Palmas de Gran Canaria, a veinticuatro de abril de dos mil diecisiete.

PÁGINA 1 / 1			
	FIRMADO POR	FECHA FIRMA	ID. FIRMA
	MARÍA ISABEL PADILLA LEÓN	24/04/2017	1 y

UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA

Departamento: Química

Programa de doctorado: Oceanografía

Título de la Tesis Doctoral

**ELIMINACIÓN DE NO_x MEDIANTE
FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA**

Tesis Doctoral presentada por D^a. María José Hernández Rodríguez

Dirigida por el Dr. D. José Miguel Doña Rodríguez

Codirigida por el Dra. D^a. Elisenda Pulido Melián

El Director

DOÑA
RODRIGUI
EZ JOSE
MIGUEL

La Codirectora

PULIDO MELIAN,
ELISENDA
(FIRMA)

La Doctoranda

HERNANC
EZ
RODRIGUI
Z MARIA
JOSE -

Las Palmas de Gran Canaria, a 20 de abril de 2017

A mis padres y hermano

AGRADECIMIENTOS

Culmina un periodo largo de formación con la elaboración de esta Tesis Doctoral. Sin duda, ha sido un reto para mí que me ha servido para crecer profesional y personalmente. He recibido innumerables apoyos, por ello, agradezco:

A la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria por concederme la ayuda económica necesaria para seguir formándome con la realización de este trabajo de investigación.

A mis directores de tesis, Dr. José Miguel Doña Rodríguez y Dra. Elisenda Pulido Melián, por su ayuda y apoyo incondicional durante este periodo, compartiendo sus conocimientos y capacidades para mi enriquecimiento.

Al grupo de investigación FEAM por permitirme desarrollar mi labor investigadora en sus instalaciones. Especialmente a Dr. Óscar M. González Díaz por sus aportaciones en este trabajo, a Dr. Francisco Javier Araña Mesa por su ayuda y a Dr. Jesús Pérez Peña por todo su apoyo.

A Javier Falcón Marrero por ayudarme a transformar mis pensamientos en realidad para la elaboración de los reactores necesarios para el desarrollo de este trabajo. Además, al Centro de Fabricación Integrada de la ULPGC, especialmente a Iván Eloy Rivero Alonso, por la fabricación de los mismos.

A Dr. Ricardo Santana Rodríguez, perteneciente al Departamento de Construcción Arquitectónica de esta universidad, por su colaboración con los cementos y morteros. Especial agradecimiento a Rubén Darías Martín por su incansable ayuda, paciencia y aportaciones para la fabricación de las probetas.

Al Dr. José Antonio Navío del Instituto de Ciencia de los Materiales de Sevilla por su tenaz predisposición e interés para realizar parte de las medidas de caracterización de esta Tesis Doctoral.

A todos los compañeros del laboratorio CIDIA que he tenido a lo largo de mi trabajo por su afecto y ayuda, he aprendido mucho de cada uno. Especialmente, a mis grandes amigas, Cristina Fernández Rodríguez y Omayra Domínguez Santana. Han hecho de esta experiencia un camino más llevadero.

A mis amigos y amigas por mostrarme apoyo y comprenderme durante este periodo.

A mis padres y a mi hermano, esto es un logro compartido con ustedes. El cariño y apoyo que he recibido ha sido fundamental, han sabido siempre dar con las palabras idóneas para no desistir.

Y, por último, a Samu, gracias por tener paciencia, apoyarme y comprenderme.

RESUMEN

Esta *Tesis Doctoral* surge por la necesidad de buscar tratamientos eficientes para la descontaminación del aire, especialmente para la eliminación de NO_x . El continuo deterioro del medio ambiente es un problema que está teniendo mayor relevancia en las últimas décadas, siendo la contaminación atmosférica una de las vertientes con mayores consecuencias negativas. Esto es debido principalmente a la emisión de gases contaminantes a la atmósfera por la actividad antropogénica. Los NO_x son contaminantes atmosféricos que pueden provocar numerosas reacciones químicas perjudiciales, por lo que su eliminación debe ser una prioridad.

La fotocatalisis heterogénea se muestra como una alternativa eficaz con numerosos trabajos previos que lo refuerzan, siendo el TiO_2 uno de los fotocatalizadores más eficientes. Sin embargo, es necesario mejorarlo para ampliar su funcionalidad con la radiación solar, así como estudiar la incorporación del mismo a distintos materiales o soportes que puedan ser posteriormente aplicados.

Por todo ello, los resultados obtenidos en esta *Tesis Doctoral* se han centrado en tres capítulos generales, siguiendo la secuencia:

- Estudio comparativo de catalizadores comerciales basados en TiO_2 para la eliminación de NO_x , estudiando la influencia de algunas condiciones ambientales tales como: humedad, concentración de contaminante y radiación (*Capítulo 3*).
- Estudio de la incorporación de partículas metálicas a un fotocatalizador comercial para mejorar su actividad en el visible (parte más abundante del espectro solar) (*Capítulo 4*).
- Incorporación de TiO_2 a distintos materiales (morteros y soportes de alúmina, de grafito y de carburo de silicio) con el objetivo de ser posteriormente aplicados a escala real (*Capítulo 5*).

Las conclusiones obtenidas muestran la fotocatalisis heterogénea como una técnica adecuada para ser aplicada a escala real, pudiendo incorporar el fotocatalizador más eficiente a distintos materiales. Se han determinado las características más adecuadas de los fotocatalizadores para la eliminación de NO_x , así como se ha obtenido un fotocatalizador modificado con partículas metálicas más eficiente que algunos materiales ya comercializados con radiación UV y visible.

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

- BET: Superficie específica Brunauer-Emmett-Teller
- BTEX: Mezcla de benceno, tolueno, etilbenceno, xileno.
- CA: Carbón activado
- COD: Crystallography Open Database
- COVs: Compuestos Orgánicos Volátiles
- DC: Dip-coating
- DRS: Espectroscopia UV/Vis por Reflectancia Difusa
- DRX: Difracción de Rayos X
- EDAR: Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales
- Fdp: Método de fotodeposición
- FTIR: Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier
- HR: Humedad Relativa
- Imp: Método de impregnación
- ISO: International Organization for Standardization
- NO_x: Óxidos de nitrógeno
- OCDE: Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos
- OMS: Organización Mundial de la Salud
- PIB: Producto Interior Bruto
- ppb: partes por billón (volumétrico)
- ppi: poros por pulgada
- RQ: Método de reducción química
- SEM: Microscopia Electrónica de Barrido
- TEM: Microscopia Electrónica de Transmisión
- TG: Termogravimetría
- SEE: Síndrome del Edificio Enfermo
- UV-Vis: Ultravioleta-Visible
- Vis: Visible
- VLH: Valor límite horario
- VLA: Valor límite anual
- XPS: Espectroscopia de Rayos X

ÍNDICE

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	3
1.1 Problemática actual	3
1.2 Contaminación atmosférica: la calidad del aire urbano	6
1.2.1 Contaminantes y efectos	7
1.2.2 Legislación sobre la calidad del aire	16
1.3 Óxidos de nitrógeno	17
1.3.1 Situación de los NO _x en España.....	19
1.3.2 Tratamientos actuales para su reducción y/o eliminación	22
1.4 Fotocatálisis heterogénea	24
1.4.1 TiO ₂ como fotocatalizador	25
1.4.1.1 Mejoras del fotocatalizador.....	26
1.4.2 Variables del proceso de fotocatálisis heterogénea en fase gas	27
1.4.3 Normas sobre la evaluación de la actividad fotocatalítica en fase gas	31
1.5 Estado del arte del tratamiento de NO_x por fotocatálisis heterogénea	33
1.5.1 Materiales con propiedades fotocatalíticas	42
1.6 Bibliografía	48
CAPÍTULO 2: OBJETIVOS GENERALES	63
2.1 Objetivos generales	63
CAPÍTULO 3: ESTUDIO COMPARATIVO DE CATALIZADORES EN LA OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE NO_x.....	67
3.1 Introducción	67
3.2 Objetivos	69
3.3 Metodología	70
3.3.1 Preparación de los soportes de vidrio	70
3.3.2 Preparación de los depósitos de catalizador.....	70
3.3.3 Síntesis de catalizador ECT para estudio de diferentes fases cristalinas	73
3.3.4 Ensayos de fotoactividad	74
3.3.5 Caracterización de los catalizadores comerciales y sus depósitos.....	81
3.3.5.1 Medida de la superficie específica de los catalizadores (BET)	81

3.3.5.2 Difracción de Rayos X (DRX) en polvo.....	82
3.3.5.3 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	83
3.3.5.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	84
3.3.5.5 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	84
3.3.5.6 Espectroscopia UV/Vis por Reflectancia Difusa (DRS): energía de separación de bandas	85
3.3.5.7 Análisis de adsorción/desorción de vapor de agua	86
3.3.5.8 Prueba de adhesión del depósito	86
3.4 Resultados y discusión	88
3.4.1 Caracterización de los catalizadores comerciales	88
3.4.1.1 Caracterización en polvo.....	88
3.4.1.2 Caracterización de los depósitos.....	92
3.4.2 Comparación de los catalizadores frente a la oxidación de NO _x	95
3.4.2.1 Ensayos en blanco.....	95
3.4.2.2 Efecto de la naturaleza y carga del catalizador.....	96
3.4.2.3 Efecto de proporción de fases cristalinas anatasa-rutilo	109
3.4.2 Influencia de diferentes condiciones ambientales en la oxidación de NO _x .	113
3.4.3.1 Efecto de la humedad.....	113
3.4.3.2 Influencia de la concentración inicial del gas contaminante	122
3.4.3.3 Estudio de la influencia del espectro de irradiación	127
3.4.4 Estudio de la reutilización del depósito	129
3.4.4.1 Desactivación de Kronos	131
3.5 Conclusiones.....	134
3.6 Bibliografía.....	136
CAPÍTULO 4: ESTUDIO DE LA MODIFICACIÓN DEL CATALIZADOR COMERCIAL P25 CON METALES PARA LA OXIDACIÓN DE NO_x.....	143
4.1 Introducción	143
4.2 Objetivos.....	146
4.3 Metodología	147
4.3.1 Preparación de los catalizadores modificados con metales	147
4.3.2 Preparación de los depósitos de los catalizadores modificados.....	151
4.3.4 Caracterización de los catalizadores modificados y sus depósitos	152
4.3.4.1 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	153

4.4 Resultados y discusión	154
4.4.1 Estudio de la incorporación de metales en P25	154
4.4.1.1 Platino	155
4.4.1.2 Hierro	169
4.4.1.3 Oro	179
4.4.1.4 Paladio.....	193
4.4.1.5 Níquel.....	212
4.4.1.6 Comparativa de los diferentes metales	225
4.4.2 Comparativa de diferentes materiales	227
4.5 Conclusiones	228
4.6 Bibliografía	231
CAPÍTULO 5: INCORPORACIÓN DE FOTOCATALIZADORES COMERCIALES A DIFERENTES MATERIALES PARA LA OXIDACIÓN DE NO_x	247
5.1 Introducción	247
5.2 Objetivos	250
5.3 Metodología	251
5.3.1 Preparación de los catalizadores modificados con carbón activo y sus depósitos.....	251
5.3.2 Elaboración de probetas de mortero incorporando el fotocatalizador	251
5.3.2.1 Incorporación en masa	252
5.3.2.2 Incorporación en capa	253
5.3.3 Preparación de los depósitos de soportes porosos	254
5.3.4 Ensayos de fotoactividad	256
5.3.5 Caracterización de los diferentes materiales	257
5.3.5.1 Carbón activado	257
5.3.5.2 Espumas de alúmina	257
5.3.5.3 Probetas de mortero	257
5.4 Resultados y discusión	264
5.4.1 Estudio de la combinación de carbón activado con TiO ₂	264
5.4.2 Incorporación del fotocatalizador a soportes porosos.....	269
5.4.3 Incorporación del fotocatalizador a morteros	278
5.4.3.1 Incorporación del fotocatalizador en masa	279
5.4.3.2 Incorporación del fotocatalizador en una capa superficial	290

5.5 Conclusiones.....	294
5.6 Bibliografía.....	297
CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES GENERALES Y LÍNEAS FUTURAS	305
6.1 Conclusiones generales.....	305
6.2 Líneas futuras.....	307
ANEXO I: DIVULGACIÓN CIENTÍFICA	311

Capítulo 1

Introducción

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1 PROBLEMÁTICA ACTUAL

El gran desarrollo industrial de las últimas décadas ha generado un consumo elevado de materias primas, sustancias y energías que influyen negativamente en el medio ambiente debido a la gran cantidad de residuos y contaminantes generados. Dentro de los principales problemas se encuentra la contaminación atmosférica, la cual provoca 3.4 millones de muertes prematuras al año según la *Organización Mundial de la Salud* (OMS) en el mundo. Más concretamente, unas 370.000 muertes prematuras en la Unión Europea y en torno a 16.000 en España, según datos de la Comisión Europea. La contaminación le cuesta a Europa 1.4 billones de euros en enfermedades y muertes cada año, según un informe de la OMS de 2015. En España no hay una valoración económica de la contaminación hasta el momento. Sin embargo, la *Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos* (OCDE) ha publicado un informe en 2016 donde avisa que la contaminación tendrá un coste de, aproximadamente, el 1% del Producto Interior Bruto (PIB) mundial en 2060.

El tráfico es, según la *Agencia Europea del Medio Ambiente*, una de las mayores fuentes de contaminación atmosférica en Europa, seguido de las centrales térmicas y de las plantas industriales. A pesar de que los automóviles cumplen legislaciones medioambientales más estrictas, el crecimiento en número, su abusivo uso y la (*Colls, 2002*). Además, el diseño y la arquitectura de las ciudades, con una mayor densidad de edificios y altura de estos, provoca un efecto “pantalla” que perjudica la dispersión de los compuestos y, por consiguiente, el incremento de los niveles de contaminantes en las ciudades (*Faraldos, 2012*).

Estudios epidemiológicos y toxicológicos publicados por *Pope y Dockery (Pope & Dockery, 2006)* han demostrado claras conexiones entre niveles de contaminación atmosférica e ingresos en hospitales y número de muertes en pacientes, mostrando cómo niveles elevados de contaminación en el aire provocan problemas cardio-respiratorios, especialmente en niños, ancianos y personas enfermas. Estos problemas de salud incluyen arritmias, reducción de la capacidad pulmonar, asma, bronquitis crónica, sinusitis, tos y alergias. Estas reacciones en la salud no sólo dependen de la masa de material inhalado sino también de la composición del mismo (*Faraldos, 2012*). Sin embargo, existe

controversia sobre qué característica físico/química/morfológica hace que unas partículas sean más nocivas que otras.

Una solución a este problema viene dada por un consumo más responsable de los recursos, un control más exhaustivo de los procesos de producción, así como el desarrollo de técnicas capaces de eliminar o minimizar los efectos negativos de los diferentes contaminantes emitidos, ya sea a la atmósfera, a las aguas o al suelo. Por ello, la comunidad científica viene realizando un importante esfuerzo en crear y desarrollar nuevos métodos y técnicas para reducir de forma eficiente los contaminantes generados, ya sean orgánicos o inorgánicos. Sin embargo, la contaminación generada es muy variada, lo que hace más difícil la búsqueda de una única técnica. La comunidad científica trata de englobar diferentes disciplinas para llegar al objetivo de reducir los contaminantes, combinando diferentes tratamientos o técnicas que puedan ser aplicados simultáneamente.

Centrándose específicamente en la contaminación atmosférica, las partículas en suspensión y los óxidos de nitrógeno (NO_x), junto al ozono y amoníaco, son los parámetros críticos en el cumplimiento de la legislación de la calidad del aire en ciudades de Europa, en general. En esta *Tesis Doctoral* se va a tratar específicamente la oxidación de uno de los gases más peligrosos en la atmósfera, los NO_x . Estos gases son los causantes de provocar la lluvia ácida y el smog fotoquímico, los cuales pueden provocar graves problemas respiratorios, entre otras enfermedades, a los seres humanos (*Armor, 1992*). En España, sus principales fuentes de emisión son: medios de transporte por carretera, combustión en el sector de producción y transformación de la energía, otros medios de transporte y maquinaria móvil y procesos industriales con combustión.

La contaminación se concentra, principalmente, en los núcleos de las ciudades, donde los contaminantes adquieren concentraciones muy altas a lo largo de las calles por un efecto “cañón”, alcanzando frecuentemente concentraciones 10 veces mayores que en otros lugares. Numerosos estudios recientes han confirmado el paralelismo de problemas de salud asociados a la proximidad de focos de elevada densidad de polución ambiental. Es de tal importancia este problema ambiental que recientes estudios apuntan que la contaminación podría ser una de las causas de las enfermedades degenerativas. Además, pueden también ser causa del estrés y la ansiedad, entre otras.

Por todo ello, es de vital importancia la aplicación de medidas preventivas y correctivas para la reducción de este grave problema medio ambiental. Algunas de las medidas preventivas tomadas por las Administraciones Públicas para tratar de disminuir la contaminación, sobre todo en las ciudades, donde se concentra por el uso desmesurado de los vehículos, son (*Faraldos, 2012*): la prohibición de circulación de transporte privado en días de elevada contaminación, la implantación de zonas peatonales, la limitación de la velocidad de circulación y la promoción e incentivación de medios de transporte alternativos: metro, tranvía, bicicletas, vehículos públicos y privados de hidrógeno, pilas o eléctrico, etc.

Sin embargo, no es suficiente con la aplicación de medidas preventivas, sino que es necesario la aplicación de medidas correctivas eficientes. Dentro de las posibles técnicas de aplicación, la fotocatalisis es una de las pocas medidas activas que consigue reducir los daños originados por estos contaminantes, disminuyendo su concentración en la atmósfera. Es una técnica potente con una alta capacidad de oxidación de las especies, lo que la convierte en una técnica muy atractiva para su aplicación. Es una tecnología limpia y segura donde se puede emplear la radiación solar como iniciador del proceso. Por ello, los procesos de fotocatalisis heterogénea representan una vía prometedora para solventar los problemas causados por los NO_x mediante su conversión fotoquímica a nitratos, compuestos solubles que pueden ser arrastrados por el agua de lluvia o riego (*Dalton, y otros, 2002*). Las concentraciones de NO_x suelen ser suficientemente bajas para que, incluso con elevados niveles de conversión a nitratos, no represente un problema para el tratamiento del agua en las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR). Es una técnica que conlleva un estudio particular de cada contaminante, ya que el proceso oxidativo depende de multitud de variables (naturaleza y concentración del contaminante, condiciones de operación (temperatura, humedad, caudal), método de preparación y tipo de catalizador, tipo de fuente de radiación, configuración del reactor). El rendimiento del proceso lo determinan los fenómenos de adsorción/desorción, los fenómenos de transporte y la cinética intrínseca de la reacción, no siendo las conclusiones extraídas extrapolables a otros compuestos.

En esta *Tesis Doctoral* se va a realizar un estudio profundo de esta técnica para la descontaminación de NO_x con el objetivo de que pueda ser aplicada a través de la incorporación del fotocatalizador a diferentes materiales, los cuales poseerán la capacidad añadida de descontaminar.

1.2 CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA: LA CALIDAD DEL AIRE URBANO

La atmósfera es una capa delgada de gases mezclados que cubren la superficie de la Tierra (*Manahan, 2007*). Excluyendo el agua, el aire atmosférico está constituido por 78.1% (en volumen) de nitrógeno, 21.0% de oxígeno, 0.9% de argón y 0.03% de dióxido de carbono. Normalmente el aire contiene 1-3% de vapor de agua en volumen. Además, contiene una gran variedad de gases a niveles de trazas, por debajo de 0.002%. El comportamiento de la atmósfera es consecuencia de los gases que contiene, tanto procedentes de fuentes naturales como antropogénicas y de las fuerzas físicas que actúan en ellas. Es fundamental para la vida, ya que permite la respiración de los seres vivos y los aísla de las extremas condiciones del espacio exterior (*Domínguez, 2004*). Debido a lo fundamental de su existencia y de su estabilidad, el correcto desarrollo de la vida está directamente relacionado con ella.

Sin embargo, uno de los factores que la ponen en riesgo es la contaminación atmosférica. Según la *Ley 34/2007* (Art. 3), se define contaminación atmosférica como “la presencia en la atmósfera de materias, sustancias o formas de energía que impliquen molestia grave, riesgo o daño para la seguridad o la salud de las personas, el medio ambiente y demás bienes de cualquier naturaleza”. Estas materias y fuentes de energía que pueden dañar la salud humana, el bienestar o los recursos se denominan contaminantes. Estos son todas las sustancias ajenas a la composición normal de la atmósfera que se incorporan y permanecen en ella durante un tiempo. También son contaminantes los elementos que forman habitualmente la atmósfera, pero alcanzan concentraciones superiores a las habituales. Por otro lado, según la *OMS*, “existe contaminación del aire cuando en su composición aparecen una o varias sustancias extrañas, en determinadas cantidades y durante determinados periodos de tiempo, que pueden resultar nocivas para el ser humano, los animales, las plantas o las tierras, así como perturbar el bienestar o el uso de los bienes”.

La atmósfera es un recurso limitado que se debe utilizar evitando alteraciones en su calidad que pongan en peligro el equilibrio biológico de la Tierra al interferir en el ritmo normal de los ciclos biogeoquímicos y en sus mecanismos de autorregulación.

1.2.1 Contaminantes y efectos

Los contaminantes se pueden clasificar en dos grupos principalmente: las sustancias químicas y las formas de energía (*Orozco Barrenetxea, 2003*). Atendiendo a su origen, las sustancias químicas se pueden clasificar en primarios y secundarios (*Vian Ortuño, 1994*). Los primarios son los emitidos al aire desde algún foco emisor a nivel de la Tierra; los secundarios se forman en la propia atmósfera por reacción entre contaminantes, o entre contaminante y un componente normal de la atmósfera. Los principales contaminantes atmosféricos primarios, derivados de la actividad humana, incluyen: partículas atmosféricas, compuestos de azufre, compuestos de nitrógeno, compuestos orgánicos, compuestos metálicos y olores. Los contaminantes secundarios son aquellos que se forman mediante procesos químicos atmosféricos que actúan sobre los contaminantes primarios o sobre especies no contaminantes en la atmósfera. Son importantes el ácido sulfúrico, H_2SO_4 , que se forma por la oxidación del SO_2 ; el dióxido de nitrógeno, NO_2 , que se forma al oxidarse el contaminante primario NO ; y el ozono, O_3 , que se forma a partir del oxígeno O_2 . Destacan también aquellos generados por reacciones fotoquímicas en la atmósfera. La contaminación fotoquímica es el producto de una serie de reacciones químicas complejas entre diversos constituyentes descargados a la atmósfera urbana. Cuando estos reaccionan bajo condiciones de radiación solar adecuada generan una mezcla de contaminantes agresivos (smog fotoquímico) (*Nevers, 2000*). La *Tabla 1.1* muestra las principales características de los contaminantes primarios, estableciendo su origen y su evolución en la atmósfera. Por otro lado, en la *Tabla 1.2* se presentan las características más relevantes de los contaminantes secundarios.

Por su parte, las formas de energía se dividen en tres tipos fundamentalmente: las radiaciones ionizantes, las radiaciones no ionizantes y el ruido.

Los contaminantes pueden ser producidos por fuentes naturales o antropogénicas, siendo estas últimas las más incidentes (*Figueruelo & Dávila, 2004*). Entre las fuentes naturales se encuentran las erupciones volcánicas, la vegetación, los océanos, el suelo y los procesos implicados con la radiación solar. Las fuentes antropogénicas pueden ser fijas (industrial, centrales térmicas, entre otros) o móviles (medios de transporte y maquinaria móvil).

Tabla 1.1: Características de los contaminantes primarios (Calvo, Molina, & Salvachúa, 2009).

Contaminante	Características	Origen	Evolución en la atmósfera
Partículas ○ Polvo ○ Aerosoles ○ Nieblas ○ Humos	○ Sustancias sólidas o líquidas ○ Tamaño: 0.1 a 1000 μm ○ Composición química variada ○ Se clasifican por su tamaño: finas, medias y sedimentables o gruesas	○ Aerosoles marinos ○ Erosión eólica ○ Incendios forestales ○ Pólenes de vegetales ○ Combustiones industriales y domésticas ○ Actividades extractivas (canteras y minas) ○ Incineración de residuos agrícolas, ganaderos y urbanos.	○ Depósito en el suelo por sedimentación (deposición seca) o por arrastre por la lluvia (deposición húmeda). ○ Constituyen núcleos de condensación en la formación de gotas de lluvia. ○ Tiempo de residencia: días, meses o años, según su tamaño.
Compuestos de azufre ○ Óxidos de azufre (SO_2 y SO_3) ○ Sulfuro de hidrógeno (H_2S)	○ Gases incoloros. ○ SO_2 : olor picante con alto poder corrosivo y muy estable. ○ SO_3 : Muy reactivo. ○ Gas incoloro con fuerte olor desagradable.	○ El SO_2 se forma por oxidación del H_2S . ○ Erupciones volcánicas. ○ Oxidación del S en combustión de combustibles fósiles en centrales térmicas, calefacciones y vehículos. ○ Degradación anaeróbica de la materia orgánica en pantanos y océanos. ○ Escapes de refineries de petróleo. ○ Erupciones volcánicas.	○ El SO_2 tiene un tiempo de residencia de 12 horas a 6 días. ○ Puede fotooxidarse a SO_3 . ○ Reacciona con el agua de la lluvia pasando a ácido sulfúrico. ○ Depósito sobre la vegetación o el suelo. ○ Oxidación fotoquímica a SO_2 .
Óxidos de nitrógeno ○ N_2O ○ NO y NO_2	○ Gas incoloro con fuerte olor y sabor dulce, soluble en agua, benceno y alcohol. ○ NO: gas incoloro, tóxico. ○ NO_2 : gas pardo-rojizo, tóxico, olor asfixiante. ○ Abundantes en zonas urbanas.	○ Procesos de desnitrificación del suelo. ○ Empleo de abonos nitrogenados. ○ Oxidación fotoquímica. ○ Combustiones en vehículos automóviles. ○ Descargas eléctricas en tormentas. ○ Erupciones volcánicas. ○ Oxidación de N_2 atmosférico en combustiones a elevadas temperaturas en vehículos, centrales térmicas y calefacciones.	○ Oxidación formando nitritos y nitratos que son arrastrados por la lluvia. ○ Oxidación fotoquímica (smog fotoquímico).
Óxidos de carbono ○ CO ○ CO_2	○ Gas incoloro, inodoro, insípido, tóxico, inflamable. ○ Muy abundante en atmósferas urbanas. ○ Gas incoloro, inodoro, no tóxico. ○ Nutriente esencial de los vegetales. ○ Regulador de la temperatura terrestre.	○ Proviene de la oxidación del CH_4 atmosférico. ○ Disociación de CO_2 a altas temperaturas. ○ Emisiones oceánicas. ○ Combustiones incompletas de gasolinas y gasóleos en vehículos. ○ Refinerías de petróleo y plantas de tratamiento de combustibles fósiles. ○ Transporte por carretera. ○ Por oxidación del CO.	○ Se oxida al reaccionar con radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) y O_2 , sobre todo en la estratosfera. ○ Incorporación al suelo por la acción de hongos y plantas. ○ Se acumula en la atmósfera, incrementando el efecto invernadero.

Tabla 1.1: Características de los contaminantes primarios (Continuación).

Contaminante	Características	Origen	Evolución en la atmósfera
Compuestos orgánicos ○ Compuestos orgánicos volátiles (COVs) ○ Metano (CH ₄) ○ Policlorobifenilos (PCB) ○ Dioxinas y furanos.	○ Abundantes en ciudades y zonas industriales. ○ Son gases a temperatura ambiente. ○ Líquidos inertes, insolubles en agua. ○ Muy estables. ○ Aislantes eléctricos. ○ Tóxicos. ○ Poco solubles en agua. ○ No volátiles. ○ Se descomponen por la acción de la radiación y en presencia de hidrógeno. ○ Tóxicos.	○ Refinerías de petróleo. ○ Combustiones en motores de gasolina. ○ Empleo de disolventes. ○ Incendios forestales. ○ El CH ₄ de zonas pantanosas, arrozales, pozos petrolíferos. ○ Tratamiento de productos químicos clorados. ○ Incineración de residuos.	○ Transformación en oxidantes fotoquímicos al reaccionar con radicales libres. ○ Tienen tiempo de residencias variables: altos (los de bajo peso molecular), días o meses (los de alto peso molecular). ○ Tiempo de residencia: años. ○ Depósitos en el suelo y agua. ○ Bioacumulación a través de las cadenas tróficas.
Compuestos halogenados ○ Cl ₂ ○ HCl ○ HF ○ CFC (freones y halones)	○ El Cl ₂ gas o formando partículas. Tóxico, irritante. ○ El HF corrosivo. ○ CFC compuestos sintéticos, gases estables, no tóxicos e inflamables.	○ Cl ₂ : en gases de automóviles. ○ Erupciones volcánicas. ○ HCl: en industrias del aluminio. ○ HF: en industrias del vidrio y cerámica. ○ CFC: en fluidos refrigerantes, propelentes de aerosoles y agentes espumantes en espumas aislantes.	○ El Cl ₂ interviene en reacciones fotoquímicas de destrucción del ozono. ○ El HCl retiene el Cl impidiendo su reacción con el ozono. ○ Los CFC permanecen cerca de un siglo en la atmósfera. Liberan átomos de Cl que destruyen la capa de ozono.
Metales pesados ○ Plomo (Pb) ○ Cadmio (Cd) ○ Mercurio (Hg)	○ Densidad alta. ○ Muy tóxicos. ○ Presentes en cantidades muy pequeñas. ○ No son metabolizados ni degradados por los seres vivos.	○ Pb: en gases de escape de vehículos que emplean gasolina con antidetonante (prohibido en la actualidad). ○ Cd: en industrias metalúrgicas, extracción de metales. ○ Incineración de residuos. ○ Hg: en minería del carbón y actividades agrícolas.	○ Deposición seca por sedimentación con partículas al suelo en atmósferas urbanas. ○ Se integran en el suelo, agua y se acumulan en cadenas tróficas.
Olores	○ Estímulos captados por el olfato y que producen malestar físico. ○ Partículas de distinta naturaleza.	○ Erupciones volcánicas. ○ Vertederos. ○ Aguas y suelos contaminados. ○ Industrias alimenticias. ○ Industrias del papel.	○ Difusión por la atmósfera.

Tabla 1.2: Características de los contaminantes secundarios (Calvo, Molina, & Salvachúa, 2009).

Contaminante	Características	Origen	Evolución en la atmósfera
Trióxido de azufre (SO₃)	○ Gas incoloro, se condensa fácilmente.	○ Se forma a partir de SO ₂ .	○ Reacciona con el ion hidroxilo y pasa a ácido sulfúrico.
Trióxido de nitrógeno (NO₃)	○ Gas fácilmente oxidable.	○ Oxidación por el ozono a partir de NO ₂ .	Interviene en reacciones fotoquímicas de formación de smog fotoquímico.
Ácido sulfúrico (H₂SO₄)	○ Elevado poder corrosivo.	○ Productos finales de la oxidación de compuestos atmosféricos que contienen azufre.	Precipitan como lluvia ácida.
Ácido nítrico (HNO₃)	○ Elevado poder corrosivo.	○ Productos finales de la oxidación de compuestos atmosféricos que contienen nitrógeno.	○ Precipitan como lluvia ácida.
Oxidantes fotoquímicos ○ Ozono troposférico (O ₃)	○ Gas de color azul pálido, irritante y picante. ○ Elevado poder oxidante.	○ Intrusiones estratosféricas. ○ Erupciones volcánicas. ○ Descargas eléctricas en tormentas. ○ Fermentaciones. ○ Reacciones fotoquímicas a partir de NO _x y COVs.	○ Reacciona con otros contaminantes. ○ Componente del smog fotoquímico.
○ Nitratos de peroxiacetilo (PAN)	○ Sustancias de gran poder oxidante.	○ Reacciones fotoquímicas a partir de COVs.	○ Componente del smog fotoquímico.

Los diferentes contaminantes tienen tiempos de permanencia muy diferentes y son transportados a distancias variadas, lo que afecta a la escala a la que se siente su impacto (Figura 1.1) (*Perspectivas del medio ambiente mundial (GEO4), 2007*). Las sustancias que tienen tiempos de permanencia muy cortos afectan a la calidad del aire en lugares cerrados y locales. Las sustancias con tiempos de permanencia en días o semanas dan lugar a problemas locales y regionales, aquellas con tiempos de permanencia en semanas o meses dan lugar a problemas continentales y hemisféricos, y aquellas con tiempos de permanencia en años dan lugar a problemas globales.

Los efectos producidos por la contaminación atmosférica dependen principalmente del tipo de contaminantes y de cómo reaccionan entre ellos, de su concentración y variación temporal y del tiempo de exposición (Kiely, 1999; Domenech, 2000). Sin embargo, en general tienen efectos muy perjudiciales para la salud y el medio ambiente.

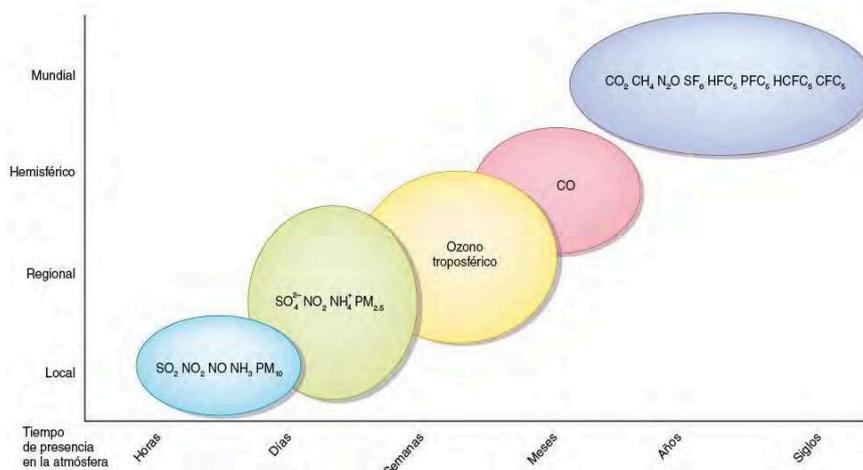


Figura 1.1: Permanencia de los contaminantes en la atmósfera (Perspectivas del medio ambiente mundial (GEO4), 2007).

Efectos sobre la salud de los seres humanos

Los principales efectos de la contaminación atmosférica sobre la salud van desde alteraciones de la función pulmonar, problemas cardíacos y otros síntomas y molestias hasta un aumento del número de defunciones, de ingresos hospitalarios y de visitas a urgencias, especialmente por causas respiratorias y cardiovasculares (Ballester Díez, Tenías, & Pérez-Hoyos, 1999; Ballester & Boldo, 2010; Chiron, 1987; Chaloulakou, Mavroidis, & Gavriil, 2008). El efecto de la contaminación atmosférica mantiene una gradación tanto en la gravedad de sus consecuencias como en la población de riesgo afectada (Figura 1.2). Así, a medida que los efectos son menos graves, el porcentaje de población afectada es mayor. Afecta de distintas formas a diferentes grupos de personas. Los efectos más graves se producen en las personas que ya están enfermas. Además, los grupos más vulnerables, como los niños, los ancianos y las familias de pocos ingresos y con un acceso limitado a la asistencia médica son más susceptibles a los efectos nocivos de dicho fenómeno.

Los valores límites establecidos por el *Real Decreto 102/2011*, de 28 de enero, relativo a la calidad del aire en relación a la protección de la salud de los seres humanos se recogen en la *Tabla 1.3*.



Figura 1.2: Representación de los diferentes efectos de la contaminación atmosférica sobre la salud (Ballester Díez, Tenías, & Pérez-Hoyos, 1999).

Tabla 1.3: Valores de referencia para la protección de la salud según el RD 102/2011.

Contaminante	Valor límite diario (Período de promedio: 24 h)	Valor límite anual (Período de promedio: 24 h)	Umbral de alerta
PM10 Partículas en suspensión <10µm	50 µg·m ⁻³ No podrá superarse en más de 35 ocasiones por año	40 µg·m ⁻³	
PM2.5 Partículas en suspensión <2.5µm	25 µg·m ⁻³	28 µg·m ⁻³	
Dióxido de azufre	350 µg·m ⁻³ No podrá superarse en más de 24 ocasiones por año	125 µg·m ⁻³ No podrá superarse en más de 3 ocasiones por año	500 µg·m ⁻³ Cuando durante 3 horas consecutivas se exceda dicho valor cada hora
Dióxido de nitrógeno	200 µg·m ⁻³ No podrá superarse en más de 18 ocasiones por año	40 µg·m ⁻³	400 µg·m ⁻³ Cuando durante 3 horas consecutivas se exceda dicho valor cada hora
Monóxido de carbono	10 µg·m ⁻³ Periodo de promedio: máxima diaria de las medias móviles octohorarias		
Benceno		5 µg·m ⁻³	

Tabla 1.3: Valores de referencia para la protección de la salud según el RD 102/2011 (Continuación).

Contaminante	Valor objetivo	Umbral de información	Umbral de alerta
	Parámetro: máxima diaria de las medias móviles octohorarias	Parámetro: promedio diario	Parámetro: promedio horario
Ozono	120 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ No podrá superarse en más de 25 días por año civil de promedio en un período de 3 años	180 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	240 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Efectos sobre los animales

Al igual que los seres humanos, los animales se ven afectadas por la contaminación debido principalmente a la polución de partículas de polvo y de gases contaminantes (Glynn Henry & Heinke, 1999). Éstos potencian las posibilidades de que padezcan enfermedades, sobre todo, de tipo respiratorio. Por ejemplo, las partículas del smog fotoquímico producen irritación en las vías respiratorias de los animales, lo que genera inflamaciones y secreciones de las mucosas dejándolos propensos a adquirir afecciones respiratorias como bronconeumonía y rinitis.

Efectos sobre la vegetación

Las plantas muestran una especial sensibilidad a la mayor parte de los contaminantes del aire y sufren daños significativos a concentraciones inferiores a las que causan efectos perjudiciales sobre la salud humana y animal (Glynn Henry & Heinke, 1999; Domenech, 2000). Sin embargo, es difícil establecer los valores mínimos que afectan a las plantas ya que varían mucho según las especies y la constitución de cada ejemplar. Los daños a las plantas causados por los contaminantes atmosféricos ocurren por lo general en la estructura de la hoja, ya que ésta contiene los mecanismos de construcción de toda la planta. Entre los gases tóxicos a la vegetación y que se encuentran con mayor frecuencia en la atmósfera, están el dióxido de azufre, fluoruro de hidrógeno, etileno, cloruro de hidrógeno, cloro, sulfuro de hidrógeno y amoníaco. Por ejemplo, el NO_2 es tóxico para las plantas, a pequeñas concentraciones y a largo tiempo de exposición.

El Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la calidad del aire contempla los niveles críticos de exposición de la vegetación a determinados contaminantes atmosféricos (Tabla 1.4).

Tabla 1.4: Valores críticos para la protección de la vegetación según el RD 102/2011.

Compuesto	Período de promedio (nivel crítico)	Concentración	Fecha de cumplimiento
SO ₂	Media anual o invernal	20 µg·m ⁻³	2010
NO _x	Media anual	30 µg·m ⁻³	2010
O ₃	AOT40*, calculado a partir de valores horarios de mayo a julio.	18000 µg·m ⁻³ ·h ⁻¹ de promedio en un período de 5 años	2010

* AOT40, acrónimo de “Accumulated Ozone Exposure over a threshold of 40 Parts Per Billion”, es la suma de la diferencia entre las concentraciones horarias superiores a los 80 µg·m⁻³, equivalente a 40 nmol·mol⁻¹ o 40 partes por mil millones en volumen, y 80 µg·m⁻³ a lo largo de un período dado utilizando únicamente los valores horarios medidos entre las 8:00 y las 20:00 horas, HEC, cada día, o la correspondiente para las regiones ultraperiféricas.

Efectos sobre el suelo

Uno de los efectos más importantes es la acidificación del suelo (*Gallego Picó, y otros, 2012*). Los suelos suelen ser más resistentes a la acidificación que el agua, aunque el grado de sensibilidad puede variar mucho dependiendo principalmente del espesor de la capa de humus, de la consistencia del sustrato y del tipo de rocas. Uno de los efectos más importantes de la acidificación de los suelos es, probablemente, el incremento de la movilidad de sus elementos, que causa la pérdida de ciertos cationes metálicos de carácter básico como el calcio, magnesio, potasio y aluminio.

Efectos sobre los materiales

Cada vez están teniendo más importancia los efectos que la contaminación atmosférica producen sobre los materiales, tanto por sus repercusiones económicas como por los daños irreparables que causa sobre objetos y monumentos de alto valor histórico-artístico (*Martínez Ataz & Díaz de Mera Morales, 2004; Devahasdin, Fan, Li, & Chen, 2003*). Los contaminantes causan la sedimentación de partículas sobre la superficie de los materiales (afeando su aspecto externo) o los atacan químicamente al reaccionar con ellos. El efecto más importante sobre los materiales es la corrosión (*Domenech, 2000*). Los óxidos de azufre (SO_x) causan daños a muchos tipos de materiales, directa o indirectamente; además de la humedad y la temperatura, un alto contenido de SO_x en el aire acelera la corrosión de metales como el acero al carbono, zinc, acero galvanizado, compuestos de cobre, níquel y aluminio. Por otra parte, los compuestos de azufre pueden

producir daños en otro tipo de materiales como pinturas plásticas, papel, fibras textiles y sobre los contactos eléctricos de los sistemas electrónicos, dando lugar a deficiencias en su funcionamiento. Los oxidantes fotoquímicos afectan sobre todo a los cauchos y elastómeros, en los que causan un rápido envejecimiento y agrietamiento. Los óxidos de nitrógeno decoloran y estropean las fibras textiles y los nitratos aumentan la corrosión de las aleaciones de cupro-níquel.

Efectos sobre la atmósfera

Los contaminantes también tienen su efecto en la atmósfera dando lugar a la disminución de la capa de ozono, la formación de smog fotoquímico, la lluvia ácida y al efecto invernadero (*Kiely, 1999; Domenech, 2000; Glynn Henry & Heinke, 1999*).

La capa estratosférica de ozono tiene un papel fundamental para los seres vivos, ya que protege la superficie de la tierra de una exposición excesiva a los rayos solares ultravioletas actuando como filtro. Por ello, la disminución del ozono es un problema fundamental para el desarrollo de la vida. El agotamiento del ozono pone en peligro a toda la biosfera. Entre los contaminantes más peligrosos para este efecto negativo se encuentran los hidrocarburos halogenados y los NO_x, que provocan una disminución de ozono en la estratosfera aumentando peligrosamente la radiación ultravioleta que llega a la Tierra (*Crutzen & Brühl, 2001; Roy, Hegde, & Madras, 2009*).

En cuanto a la formación del smog fotoquímico, afecta, sobre todo, a las grandes ciudades; donde la concentración de contaminantes en la atmósfera es mayor. Es un proceso muy complejo ya que implica centenares de reacciones diferentes sufridas por decenas de compuestos distintos (*Singh, Elumalai, & Pal, 2016*). Los principales contaminantes que producen el smog fotoquímico son los NO_x y algunos hidrocarburos. Otro factor importante es la radiación solar, que genera radicales libres iniciadores de los procesos químicos de formación del smog fotoquímico (*Orozco Barrenetxea, 2003*). Los productos finales de estas reacciones son: O₃, NO₂, HNO₃, H₂O₂, PANs y compuestos orgánicos parcialmente oxidados. Todos estos compuestos dan lugar a una atmósfera irritante, nociva y en algunos casos, tóxica. Suele presentar color anaranjado causado por el NO₂.

La lluvia ácida se produce por la acidificación del agua de la lluvia debido a la presencia de sustancias ácidas, principalmente, H₂SO₄ y HNO₃. Los NO_x y el SO₂

reaccionan con el vapor de agua para formar los compuestos ácidos, los cuales son los causantes de más del 90% de la lluvia ácida (*Skalska, Miller, & Ledakowicz, 2010*). Causa efectos de gran importancia, tanto sobre los ecosistemas como sobre los materiales.

Por su parte, se conoce como efecto invernadero al aumento de la temperatura media de la Tierra debido al incremento de la concentración de CO₂ en la atmósfera procedente de las combustiones, principalmente. Evita que una parte del calor recibido desde el sol deje la atmósfera y vuelva al espacio. Existe una cierta cantidad de gases de efecto de invernadero en la atmósfera que son absolutamente necesarios para calentar la Tierra, pero en la debida proporción (*Miah, Masuma, & Koike, 2010*).

1.2.2 Legislación sobre la calidad del aire

La legislación más relevante relacionada con los contaminantes atmosféricos es la que se muestra a continuación.

Directiva europea

- Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 21 de mayo de 2008 relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa ha venido a modificar el anterior marco regulatorio comunitario.

- Directiva 2004/107/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de diciembre de 2004, relativa al arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos en el aire ambiente.

- Directiva 2015/1480/CE, de la Comisión, de 28 de agosto de 2015 por la que se modifican varios anexos de las directivas 2004/107/CE y 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo en los que se establecen las normas relativas a los métodos de referencia, la validación de datos y la ubicación de los puntos de muestreo para la evaluación de la calidad del aire ambiente.

Directiva española

- Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera.

- Real Decreto 102/2011 relativo a la mejora de la calidad del aire, en el que se dictaminan valores de referencia de los contaminantes atmosféricos en condiciones

ambientales para la protección de la salud (Trasposición al derecho español de la Directiva 2008/50/CE).

1.3 ÓXIDOS DE NITRÓGENO

Al tratar la contaminación atmosférica se emplea la denominación de óxidos de nitrógeno (NO_x) para englobar bajo la misma el monóxido de nitrógeno y el dióxido de nitrógeno. De todos los posibles óxidos que puede formar el nitrógeno, únicamente se detectan en la atmósfera N_2O , NO y NO_2 , ya que el resto son inestables y se disocian, dando lugar a alguno de los anteriores (*Orozco Barrenetxea, 2003*). Todos ellos tienen características y comportamientos diferentes (*Skalska, Miller, & Ledakowicz, 2010; Agency Environmental Protection, 1999*).

- Monóxido de dinitrógeno, N_2O , es un gas incoloro, no tóxico y no interviene en procesos fotoquímicos troposféricos.

- Monóxido de nitrógeno, NO , es un gas incoloro, tóxico e interviene en procesos fotoquímicos troposféricos a través de los cuales se produce un equilibrio de interconversión entre NO y NO_2 .

- Dióxido de nitrógeno, NO_2 , es un gas pardo-rojizo, tóxico y que interviene en procesos fotoquímicos troposféricos.

El origen de estos tres gases es diferente, así, el N_2O proviene en gran medida de fuentes naturales y actividades agrícolas, siendo la principal el suelo, donde hay microorganismos capaces de degradar el nitrógeno proteico hasta nitrógeno y N_2O en los procesos de desnitrificación. Por el contrario, el NO y NO_2 tienen fundamentalmente un origen antropogénico, siendo los mayores emisores de estos contaminantes el transporte y cualquier otro tipo de procesos en que tengan lugar reacciones de combustión a altas temperaturas (*Orozco Barrenetxea, 2003; Figueruelo & Dávila, 2004; Domenech, 2000*). N_2O no es un compuesto tan reactivo; sin embargo, NO y NO_2 sí lo son (*Skalska, Miller, & Ledakowicz, 2010*). Son de los agentes contaminantes del aire que se encuentran en mayor abundancia, estando relacionados con la formación de smog fotoquímico, además de tener un papel relevante en la formación de contaminantes secundarios, tales como el O_3 (destrucción de la capa de ozono) y el HNO_3 (lluvia ácida). Son muy peligrosos ya que en altas concentraciones producen daños en la salud y en la vegetación, además de corroer materiales diversos (*Domenech, 2000; Wang & Mauzerall, 2004*).

La reactividad de los NO_x en la troposfera es elevada, siendo su tiempo medio de residencia pequeño (*Figueruelo & Dávila, 2004; De la Salud & Bellido, 1996*). Muestran un cierto carácter estacional, con valores máximos en invierno, debido a que (*Figueruelo & Dávila, 2004*):

- Es menor la velocidad de oxidación de los radicales hidroxilos (menor temperatura).
- Es cuando la capa límite es más estrecha y, por tanto, los contaminantes se diluyen menos.

La principal fuente antropogénica de la formación de NO_x en la atmósfera son los procesos de combustión (*Roy, Hegde, & Madras, 2009; Lasek & Yi-Hui Yu, 2013*). En ellos se pueden producir las reacciones siguientes, a causa, principalmente, del nitrógeno existente en el aire que se emplea como comburente.



La *Ecuación 1.1* es una reacción altamente endotérmica que sólo se produce a temperaturas muy altas (1300-2500°C) (*Orozco Barrenetxea, 2003*). La *Ecuación 1.2* no tiene lugar de forma relevante en las condiciones de combustión ordinarias, debido a la inestabilidad del NO₂ a temperaturas elevadas (*De la Salud & Bellido, 1996*). A 150°C comienza a descomponerse en NO y O₂ y a 600°C, la descomposición es prácticamente completa, siendo la velocidad muy pequeña a temperaturas bajas (*Orozco Barrenetxea, 2003*).

En zonas urbanas, aproximadamente el 50% de las emisiones de NO_x se produce por combustión en los motores de los vehículos, siendo otras fuentes de emisión las centrales eléctricas y otras fuentes industriales (*Skalska, Miller, & Ledakowicz, 2010; Lin, McElroy, & Boersma, 2010*). Debido a las modificaciones que se han realizado en la combustión de los vehículos, actualmente los motores diésel son emisores directos de NO₂, ya no siendo el NO el emisor principal. Esto provoca un problema para el ozono troposférico debido a que el NO conseguía oxidarlo. Por ello, el ozono está cada vez más en mayor proporción. El NO resulta menos problemático que el NO₂, dada la mayor

toxicidad de éste último. Sin embargo, entre los efectos derivados de su presencia y/o reacción con otros contaminantes, se encuentra el smog fotoquímico, la lluvia ácida y la destrucción de la capa de ozono (desarrollado en la *Sección 1.2.1*).

1.3.1 Situación de los NO_x en España

Según el informe de *Evaluación de la Calidad del Aire del año 2015* (Ministerio de Medio Ambiente, 2016) emitido por el Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente del Gobierno de España, realizado a partir de los datos generados por las redes autonómicas, locales y nacionales de calidad del aire, pone de manifiesto que: “En lo que respecta al NO₂, aumentan el número de aglomeraciones metropolitanas que superan los valores legislados con respecto a años anteriores”. En 2015 se han producido dos superaciones del valor límite horario (VLH) y ocho superaciones del valor límite anual (VLA).

Según este mismo informe (Ministerio de Medio Ambiente, 2016), la evolución de las zonas de evaluación de NO₂ y su situación respecto al VLH desde que comenzó la evaluación oficial de este contaminante (año 2001) es la que se muestra en la *Figura 1.3*. Se muestra una tendencia estable, no aumentando el número de zonas que superan los límites del VLH. En la *Figura 1.4* se muestra la distribución de las zonas de muestreo, localizando las mayores concentraciones en el centro de Madrid y Barcelona, dos de las ciudades más importantes del país. Esto está relacionado con la fuente de contaminación de los NO_x, principalmente de tipo antropogénico.



Figura 1.3: Evolución de las zonas respecto al VLH de NO₂ (2001-2015) (Fuente: Informe de Evaluación de la Calidad del Aire en España del año 2015).



Figura 1.4: Evaluación del VLH de NO₂ por zonas de medición para la protección de la salud (Fuente: Informe de Evaluación de la Calidad del Aire en España del año 2015).

En cuanto al VLA de NO₂, en 2015 se registraron superaciones en ocho zonas. La evolución de las zonas de evaluación de NO₂ y su situación respecto al VLA desde que comenzó la evaluación oficial de este contaminante (año 2001) muestra en la *Figura 1.5*. Se observa una tendencia estable, mostrándose que las zonas más contaminadas son los núcleos de las ciudades. Concretamente, en 2015, las ocho zonas que han superado el VLA son las siguientes (las cinco primeras también lo superaron en 2014) (*Figura 1.6*): S0901 “Àrea de Barcelona”, ES0902 “Vallès-Baix Llobregat”, ES1016 “L’Horta”, ES1301 “Madrid”, ES1308 “Corredor del Henares”, ES1407 “Ciudad de Murcia”, ES0111 “Córdoba” y ES0118 “Granada y Área Metropolitana”.

En cuanto a la protección de la vegetación, en ninguna de las zonas en las que se evaluó se produjo superación del nivel crítico de NO_x (antiguo valor límite de NO_x para la protección de los ecosistemas).

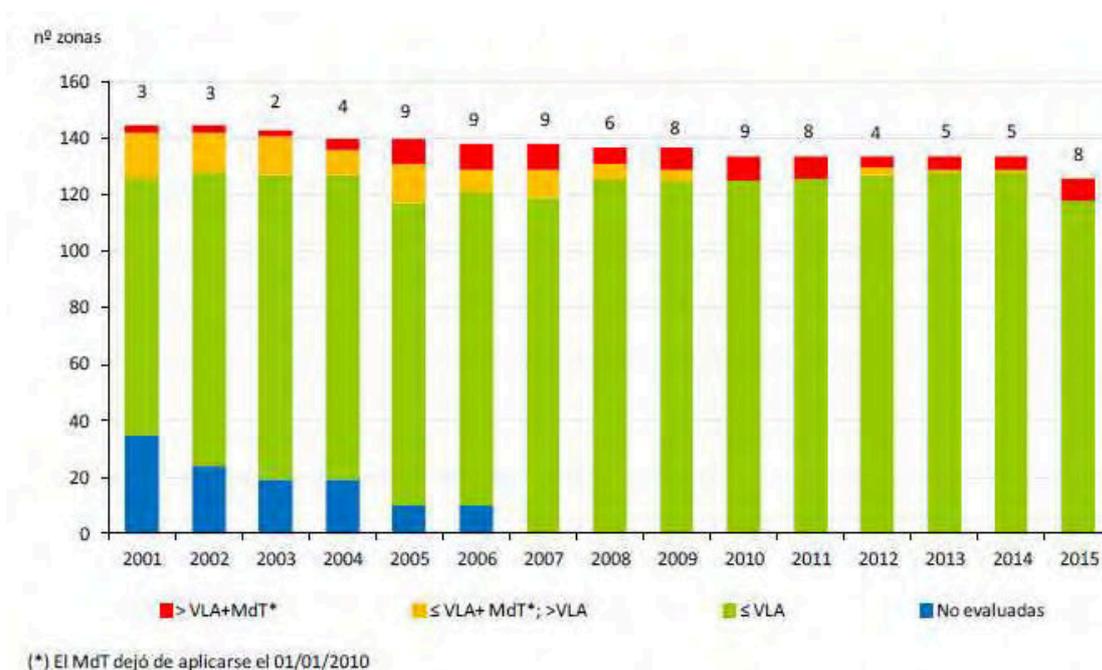


Figura 1.5: Evolución de las zonas respecto al VLA de NO₂ (2001-2015) (Fuente: Informe de Evaluación de la Calidad del Aire en España del año 2015).



Figura 1.6: Evaluación 2015: valor límite anual de NO₂ para la protección de la salud (mediciones)
(Fuente: Informe de Evaluación de la Calidad del Aire en España del año 2015).

1.3.2 Tratamientos actuales para su reducción y/o eliminación

La peligrosidad de los NO_x ya se ha puesto de manifiesto, por lo que la importancia en la aplicación de técnicas y estrategias para la reducción y/o eliminación de estos gases es fundamental. La preocupación por el control de estos gases comenzó en 1943 desde que *Zeldovich* publicó el mecanismo de formación térmica de NO, habiendo multitud de investigaciones posteriores tratando de implementar técnicas eficientes (*Muzio & Quartucy, 1997*). Actualmente ya se han desarrollado y puesto en práctica algunos métodos con la intención de controlar las emisiones (*Dvořák, Chlápek, Jecha, Puchýř, & Stehlik, 2010*). Se dividen en tratamientos primarios y secundarios. Los primarios engloban a las técnicas preventivas, es decir, las que tratan de evitar la formación de los NO_x y los tratamientos secundarios se centran en las técnicas correctivas, o lo que es lo mismo, en la reducción de los NO_x ya formados (*Ángelo, Andrade, Madeira, & Mendes, 2013*).

Los principales tratamientos primarios se centran en reducir las emisiones dentro del reactor de combustión, modificando principalmente las condiciones de operación.

Entre las más utilizadas (*Lasek & Yi-Hui Yu, 2013*): disminución del tiempo de residencia del combustible en las zonas de alta temperatura, creación de zonas reductoras en la llama, disminución de la concentración de O₂ en la llama, reducción de picos de temperatura en la llama, entre otros. Algunos métodos primarios que están basados en estos fenómenos son (*Lasek & Yi-Hui Yu, 2013; Baukal, 2004*): uso de sustancias incombustibles en la zona de combustión (*Nimmo, y otros, 2004*), uso de fuel con bajo contenido en nitrógeno, uso de aditivos al fuel, pretratamiento del fuel, uso de diferentes oxidantes (con bajo contenido en nitrógeno), reducción del precalentamiento del aire añadido, reducción del aire en exceso (*Toftegaard, Brix, Jensen, & Glarborga, 2010*), dosificación del fuel por pulsos (*Normann, Andersson, Leckner, & Johnsson, 2009*), recirculación de los gases del combustible (*Toftegaard, Brix, Jensen, & Glarborga, 2010*), dosificación de combustibles auxiliares, entre otros.

Sin embargo, las técnicas de control de la combustión no son suficientes para garantizar las bajas emisiones exigidas por la legislación vigente; por ello, se han desarrollado tratamientos secundarios para tratar de reducir y/o eliminar estos gases de la atmósfera. Las primeras investigaciones en este campo corresponden a *Pichat et. al* (*Pichat, Herrmann, Courbon, Disdier, & Mozzanega, 1982*) y *Courbon y Pichat* (*Courbon & Pichat, 1984*), los cuales investigaron la descomposición del NO en TiO₂ bajo radiación UV, así como usando el butanol como oxidante. Entre las técnicas más destacadas se encuentran (*Roy, Hegde, & Madras, 2009; Lasek & Yi-Hui Yu, 2013*): fotodescomposición, reducción por CO, H₂ y NH₃ o hidrocarburos, reducción selectiva no catalítica (SNCR), reducción catalítica selectiva por H₂ o NH₃ o hidrocarburos (SCR), recirculación selectiva (SNR), inyección de O₃, recirculación selectiva de NO_x y foto-oxidación.

Entre todos los tratamientos existentes, en esta *Tesis Doctoral* se va a profundizar en la foto-oxidación de los NO_x por fotocatalisis heterogénea, la cual se encuentra dentro de los procesos avanzados de oxidación, con resultados muy efectivos publicados en los últimos años (*Lasek & Yi-Hui Yu, 2013; Angelo, Andrade, Madeira, & Mendes, 2013*).

1.4 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocatalisis es un proceso químico en el que se excita un semiconductor con fotones de energía igual o superior a la energía de su banda prohibida. Esto provoca diferentes reacciones simultáneas de oxidación y reducción que provocan la oxidación de los contaminantes. Se puede emplear para la oxidación de multitud de compuestos orgánicos e inorgánicos, lo que hace que esta tecnología sea muy interesante e innovadora para reducir la contaminación del aire y del agua (*Carp, Huisman, & Reller, 2004*), despertando un interés creciente. El primer artículo donde se observó la posible utilización de la fotocatalisis heterogénea para la eliminación de contaminantes tóxicos en agua o en aire utilizando dióxido de titanio como semiconductor fue publicado por *Carey y Oliver (Carey & Oliver, 1976)*. En los años 80, *Ibusuki y Takeuchi (Ibusuki & Takeuchi, 1986)* realizaron los primeros ensayos en aire con tolueno, quedando demostrado que podía ser una técnica altamente atractiva para la reducción y/o eliminación de compuestos orgánicos e inorgánicos. Sin embargo, no fue hasta principios de 1990 cuando se produjo un auge en la investigación en relación a esta técnica (*Paz, 2010*). Actualmente, además de la descontaminación de agua y aire, la fabricación de materiales fotocatalíticos (*Verbruggen, 2015*) y la producción de hidrógeno (*Ismail & Bahnemann, 2014*) son las líneas con mayor desarrollo.

Existen diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores como, por ejemplo, TiO_2 , ZnO , CdS , óxidos de hierro, WO_3 , ZnS , entre otros (*Candal, Bilmes, & Blesa, 2001*). La mayoría de estos materiales puede excitarse con radiación de no muy alta energía, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre ($\lambda > 310 \text{ nm}$). Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos y, particularmente, el TiO_2 , el cual presenta una serie de ventajas (*Paz, 2010*): es barato, químicamente estable y los huecos fotogenerados son altamente oxidantes. Además, los electrones fotogenerados son lo suficientemente reductores para producir superóxidos a partir del oxígeno molecular.

En la *Tabla 1.5* se muestran algunas ventajas e inconvenientes de esta técnica para la eliminación de contaminantes gaseosos (*Sánchez, Peral, & Litter, 2001; Cámara Hurtado, 2012*).

Tabla 1.5: Ventajas e inconvenientes de la fotocatalisis heterogénea.

Ventajas	Inconvenientes
<ul style="list-style-type: none"> ○ Son capaces de transformar químicamente el contaminante. ○ Se puede conseguir la oxidación completa del contaminante orgánico (a CO₂). ○ Es útil para tratar contaminantes de muy baja concentración. ○ El consumo energético es bajo o nulo (si se emplea el sol como fuente de radiación). ○ No tiene efectos nocivos para la salud. ○ Opera a temperatura ambiente y presión atmosférica. ○ Tiene un alto poder oxidativo y baja selectividad, lo que permite degradar multitud de compuestos y mezclas. ○ No requiere consumo de reactivos. 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Se pueden formar productos intermedios más tóxicos. ○ La cinética es lenta y el rendimiento fotónico bajo. ○ Se puede producir la desactivación del fotocatalizador. ○ Depende de gran variedad de factores (necesidad de estudiar cada caso en profundidad).

Los campos de aplicación más relevantes de la fotocatalisis son (*Fujishima, Rao, & Tryk, 2000; Fujishima, Zhang, & Tryk, 2008*): tratamiento de aguas residuales, descontaminación, purificación y desodorización del aire exterior e interior, desarrollo de superficies autolimpiantes, desinfección, tratamiento de gases nocivos, tratamientos de anticorrosión, seguridad alimentaria, entre otros.

1.4.1 TiO₂ como fotocatalizador

El dióxido de titanio (TiO₂) es un sólido blanco que pertenece a la familia de los óxidos metálicos de transición (*Greenwood & Earnshaw, 1997*). Es ampliamente utilizado como pigmento, principalmente, en pinturas, plásticos y papel (*Carp, Huisman, & Reller, 2004*). También se utiliza para textiles, productos farmacéuticos, productos cosméticos o en alimentación. Se puede encontrar en tres formas cristalinas diferentes: anatasa (tetragonal), brookita (ortorrómbica) y rutilo (tetragonal); siendo la más estable termodinámicamente la anatasa (*Verbruggen, 2015*). Las tres formas cristalinas se diferencian por la distorsión del octaedro TiO₆ y por los patrones de ensamblaje de las cadenas octaédricas (*Carp, Huisman, & Reller, 2004*). Las formas de rutilo y anatasa son las únicas que tienen importancia comercial. La transformación de anatasa a rutilo está fuertemente influenciada por la temperatura y por algunas sustancias que pueden actuar

como promotores o inhibidores de la transformación (*Kirk-Ohtmer, 2007*). La anatasa es su forma más activa para los procesos fotocatalíticos (*Pelaez, y otros, 2012*).

Es de los semiconductores más ampliamente investigados debido a su alta fotoactividad, bajo coste, baja toxicidad y alta estabilidad térmica (*Hoffmann, Martin, Choi, & Bahnemann, 1995*). El TiO₂, como semiconductor, presenta una energía de salto de banda (energía entre la banda de valencia y la banda de conducción) de 3.2 eV para la anatasa (*Kolasinski, 2012*), con lo cual, la fotoexcitación del semiconductor y la subsiguiente separación de un par e⁻/h⁺ se producirá cuando los fotones incidentes tengan una energía superior a 3.2 eV, lo que significa que toda la radiación UV de longitud de onda igual o inferior a 387 nm tendrá una energía suficiente para la excitación del catalizador (*Fernández Ibáñez, 2003*). Éste es uno de los mayores hándicaps de este semiconductor, ya que solamente podría absorber un 5% de todo el espectro solar.

1.4.1.1 Mejoras del fotocatalizador

Actualmente se están investigando múltiples posibilidades para incrementar el rendimiento de los procesos fotocatalíticos. La búsqueda de alternativas al TiO₂ es continua, aunque la gran parte de los estudios se centran en incrementar su propia actividad mediante modificaciones durante el proceso de fabricación del fotocatalizador orientadas a mejorar la separación de cargas (*Robert, 2007*) o el aprovechamiento del espectro solar (*Anpo & Takeuchi, 2003*). Las principales líneas de investigación para la mejora de los procesos fotocatalíticos basados en TiO₂ son:

- Modificación estructural y morfológica: Se pretende determinar las propiedades estructurales más influyentes en el proceso fotocatalítico (área superficial, defectos superficiales, tamaño del cristal, tamaño de agregados y proporción/anatasa rutilo) y sus condiciones óptimas (*Maira, y otros, 2001; Cao, Huang, Spiess, & Suib, 1999*). *Prieto-Mahaney et. al (Prieto-Mahaney, Murakami, Abe, & Ohtani, 2009)* ha correlacionado diferentes propiedades con una reacción en fase gas de acetaldehído, demostrando que está favorecida principalmente por la presencia de anatasa, un área superficial elevada y una buena densidad de defectos superficiales. Sin embargo, la especificidad de cada contaminante en el proceso fotocatalítico no permite una generalización de las propiedades, aunque sea en medio gaseoso.

- Dopaje o modificación superficial: Se favorece la separación de cargas y, por tanto, la eficiencia del proceso. Por acumulación de electrones se puede incrementar la velocidad de reducción del oxígeno, paso más lento que la oxidación por los huecos (*Gerischer & Heller, 1991*). También se pretende desplazar la absorción del TiO₂ a la región del visible, consiguiéndose esto con metales de transición (Pt (*Colón, y otros, 2010*), Au (*Deng, y otros, 2016*), Ag (*Zielińska-Jurek & Zaleska, 2014*), Pd (*Zhong, y otros, 2009*), Ni (*Răileanu, y otros, 2013*), Co (*Yue, y otros, 2014*), Cu (*Xin, y otros, 2008*), entre otros) o metales no metálicos (N (*Jo & Shin, 2010*), S (*Nishijima, y otros, 2007*), C (*Kuo, Tseng, Huang, & Li, 2007*), combinación de ellos (*Wei, Ni, & Cui, 2008*)).
- Acoplamiento de semiconductores: Se pretende disminuir la recombinación e^-/h^+ por transferencia de cargas entre los semiconductores (*Robert, 2007*), así como cambiar las propiedades ácido-base de la superficie, pudiendo mejorar la adsorción (*Arpaç, y otros, 2007*). Se ha combinado el TiO₂ principalmente con CdS (*Bai, Li, Guan, & Jiang, 2011*), SnO₂ (*Hou, Yuan, & Peng, 2007*), ZrO₂ (*Hernández-Alonso, Tejedor-Tejedor, Coronado, Soria, & Anderson, 2006*) y WO₃ (*Keller & Garin, 2003*). Con este último se consiguen fotocatalizadores más activos en el visible (*Keller, Barraud, Bosc, Edwards, & Keller, 2007*).
- Modificación de la adsorción: Está directamente relacionado con una elevada área superficial y una alta porosidad, aunque la adsorción de un compuesto depende también del tipo de grupos funcionales de la superficie, de la morfología, del tamaño de la partícula e incluso de la tendencia de las partículas a agregarse (*Fernández Rodríguez, 2015*).

1.4.2 Variables del proceso de fotocatalisis heterogénea en fase gas

El proceso de fotocatalisis heterogénea depende de muchas variables, entre las que destacan (*Paz, 2010; Candal, y otros, 2001*):

- Fuente de radiación y rendimiento fotónico

La velocidad de oxidación fotocatalítica depende considerablemente de la absorción de radiación por parte del fotocatalizador (*Curcó, Giménez, Addardak, Cervera-March, & Esplugas, 2002*). Por ello, la fuente de radiación es de vital importancia, ya que es fundamental para la generación de los procesos de óxido-reducción. Por otro lado, la intensidad de la radiación incidente puede disminuir debido

a la reflexión de la luz y la transmisión, perdiéndose en forma de calor durante el proceso (Candal, y otros, 2001). Habitualmente, se tiende a trabajar en condiciones con un flujo de exceso de fotones.

- Características físico-químicas del fotocatalizador

La eficiencia fotocatalítica no sólo depende del área superficial del fotocatalizador sino también hay que tener en cuenta la disponibilidad de centros activos. Son importantes propiedades como la estructura cristalina, el tamaño de poro, la densidad de grupos hidroxilos superficiales, el número y naturaleza de los centros que actúan como sumideros de electrones/huecos y las propiedades de adsorción/desorción (Sclafani & Herrmann, 1996).

- Cantidad de fotocatalizador expuesto a la radiación

La degradación fotocatalítica aumenta al aumentar la concentración de catalizador debido a la presencia de mayor área superficial disponible para la adsorción y degradación (Candal, y otros, 2001). Sin embargo, a partir de cierta concentración se reduce el paso de la radiación debido a la dispersión de la misma producida por las partículas de catalizador.

- Diseño del reactor

El diseño del reactor es fundamental para la correcta disposición del fotocatalizador. Existen reactores fotocatalíticos de muy distinto tipo (continuos y discontinuos), diseñados en función de la finalidad que se persigue y la escala de trabajo. Para la descontaminación de gases, a pesar de la gran cantidad de estudios a escala de laboratorio con diferentes configuraciones que se han publicado, hay relativamente pocos estudios a escala piloto y escasos con radiación solar (Watt, y otros, 1999; Li & Sumathy, 2001). Algunos de los reactores ensayados son: planos, tubulares, anulares, empacados, entre otros (Ángelo, Andrade, Madeira, & Mendes, 2013).

○ Elección del soporte

Para la aplicación del TiO₂ para la descontaminación de compuestos gaseosos es preferible la inmovilización del mismo. La elección de un buen soporte debe cumplir algunos requerimientos específicos como (*Candal, y otros, 2001*):

- Adherencia del material fotoactivo al soporte.
- Elevada resistencia a la fotooxidación.
- Elevada resistencia química.
- Resistencia mecánica del recubrimiento y del soporte.
- Buena distribución de flujo, con flujo turbulento y eliminación de espacios muertos.
- Buenas propiedades superficiales, con una porosidad adecuada.
- Minimización de la pérdida de carga.
- Facilidad de irradiación (preferentemente materiales transparentes).
- Bajo coste del soporte.
- Ligero y de fácil manejo.

Entre los soportes más investigados para la incorporación de TiO₂ se encuentran: vidrio (*Twesme, Tompkins, Anderson, & Root, 2006*), cuarzo (*Fernández, y otros, 1995*), sílice (*Bellardita, y otros, 2010*), acero inoxidable (*Hong Pan, y otros, 2012*), polímeros (*Paschoalino, Kiwi, & Jardim, 2006*), papel (*Guillard, y otros, 2003*), algodón (*Daoud & Xin, 2004*), cerámica (*Kea, Cheng, Wang, Wang, & Pan, 2014*), carbón activo (*Ao & Lee, 2003*), hormigones (*Ballari, Hungerb, Hüskena, & Brouwers, 2010*), entre otros.

○ Disposición del fotocatalizador en el soporte y adhesión

Se han estudiado numerosas configuraciones, mostrando resultados dispares para un mismo contaminante: placa plana, gránulo, anillos rasching, fibra, etc. No existe un soporte óptimo con un método adecuado, sino que es necesario un estudio previo de la estructura y dimensiones deseadas para su elección.

Las técnicas más empleadas para la deposición del fotocatalizador en diferentes soportes se clasifican en dos grandes grupos: los que usan suspensiones en fase líquida (acuosa o alcohólica), y los que usan una fase vapor para el transporte de material a depositar (*Candal, y otros, 2001*). Dentro de las técnicas que emplean suspensiones del

fotocatalizador en fase líquida se encuentra: dip-coating, spin-coating, slip-casting, spray, entre otras. Para las de fase vapor, destacan: *chemical vapor deposition* (CVD) y *sputtering*.

○ Concentración del contaminante

La velocidad de degradación de los contaminantes aumenta con la concentración de los mismos, al menos hasta un valor límite (Maicu, 2010). Esto se debe fundamentalmente a tres razones:

- El proceso fotocatalítico ocurre principalmente en la superficie del catalizador, por lo que, a una mayor capacidad de adsorción de los contaminantes, más favorecida estará la reacción. Cuando los sitios activos del catalizador están saturados, un aumento de la concentración no determina un aumento en la cantidad de contaminante adsorbido, lo que puede conducir a una disminución de la velocidad de reacción.

- La velocidad de reacción depende tanto de la velocidad de generación de los pares e^-/h^+ como de la transferencia de cargas. A concentraciones relativamente bajas del contaminante, la generación de portadores es la etapa limitante, por lo tanto, un aumento en la concentración determina un aumento en la velocidad. Sin embargo, a concentraciones elevadas, el proceso limitante es la transferencia de cargas, la cual aumenta solo muy lentamente con la concentración del contaminante, resultando con frecuencia en una velocidad de degradación constante.

- La velocidad de degradación puede estar limitada por la presencia de intermedios adsorbidos en la superficie del catalizador, normalmente mayor para altas concentraciones iniciales de contaminante.

○ Adsorción del contaminante

La adsorción de los contaminantes en la superficie del fotocatalizador es un factor importante para el logro de altas eficiencias fotocatalíticas (Paz, 2010). Es el paso inicial para las posteriores reacciones de óxido-reducción, por lo que es una etapa fundamental.

○ Tiempo de residencia en el reactor (flujo del gas)

Otro parámetro que influye en la actividad fotocatalítica es el caudal de aire contaminado, lo cual está directamente relacionado con el tiempo de residencia en el

fotorreactor (*Verbruggen, 2015*). Si durante la reacción fotocatalítica hay un alto flujo de gas, la corriente contaminada tendrá un tiempo corto de contacto con el fotocatalizador, lo que supone un tiempo de residencia pequeño y bajas conversiones del contaminante.

- Presencia de humedad

La presencia de agua es, en ocasiones, claramente beneficiosa, mientras que, en otras, perjudicial para la fotoactividad. En general, el agua tiene dos funciones diferentes: bajos niveles de humedad ayudan a mantener velocidades de oxidación constantes por reposición de los grupos hidroxilo consumidos en la reacción y, por otro lado, concentraciones elevadas de agua dificultan la fotoactividad porque la adsorción competitiva del agua hace disminuir la concentración superficial del sustrato en los sitios activos (*Obee & Hay, 1997; Luo & Ollis, 1996*).

- Temperatura

Debido a la activación fotoquímica por absorción de un fotón, los sistemas fotocatalíticos no requieren calentamiento y la temperatura de operación óptima está comprendida entre los 20°C y los 80°C (*Candal, y otros, 2001*). La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica apreciablemente con la variación de la temperatura del sistema en este rango.

1.4.3 Normas sobre la evaluación de la actividad fotocatalítica en fase gas

El crecimiento de la comercialización de productos fotocatalíticos ha tenido lugar sin que existan procedimientos estandarizados de evaluación de su actividad, lo que ha dado vía libre a la proliferación de productos con TiO₂ que no necesariamente mejoran sus prestaciones con su incorporación. Por ello, se está trabajando en la estandarización, aunque la labor es compleja debido a la multitud de parámetros de los que dependen los procesos fotocatalíticos. Específicamente para el tratamiento de gases, ya se han publicado varias normas ISO (*International Organization for Standardization*) tratando de unificar y regular los ensayos que determinan la actividad fotocatalítica de los materiales y su cuantificación sobre todo para NO, acetaldehído y tolueno (*Mills, Hill, & Robertson, 2012*):

- ISO 22197-1:2007. “*Fine Ceramics, advanced technical ceramics-Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials. Part 1: Removal of nitric oxide*”, ISO, Ginebra, 2007.
- ISO 22197-2:2011. “*Fine ceramics, advanced technical ceramics-Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials. Part 2: Removal of acetaldehyde*”, ISO, Ginebra, 2011
- ISO 22197-3:2011. “*Fine ceramics, advanced technical ceramics-Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials. Part 3: Removal of toluene*”, ISO, Ginebra, 2011.
- ISO 27447:2009. “*Fine ceramics, advanced technical ceramics-Test method for antibacterial activity of semiconducting photocatalytic materials*”, ISO, Ginebra, 2009.
- ISO 27448:2009. “*Fine ceramics, advanced technical ceramics-Test method for self-cleaning performance of semiconducting photocatalytic materials. Measurement of water contact angle*”, ISO, Ginebra, 2009.
- ISO 10678:2010. “*Fine ceramics, advanced technical ceramics-Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylene blue*”, ISO, Ginebra, 2010.
- ISO 10677:2011. “*Fine ceramics, advanced technical ceramics – Ultraviolet light source for testing semiconducting photocatalytic materials*”, ISO, Ginebra, 2011.
- ISO 10676:2010. “*Fine ceramics, advanced technical ceramics-Test method for water purification of semiconducting photocatalytic materials by measurement of forming ability of active oxygen*”, ISO, Ginebra, 2010.

Algunos países, como Japón, Italia y Francia, tienen sus propias normas que se utilizaron de base para la elaboración de las normas internacionales.

1.5 ESTADO DEL ARTE DEL TRATAMIENTO DE NO_x POR FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocatalisis heterogénea es una técnica innovadora y prometedora para la eliminación de compuestos tóxicos e indeseables como los NO_x y COVs (Mo, Zhang, Xu, Lamson, & Zhao, 2009; Zhao & Yang, 2003). Se han realizado numerosos estudios previos que han ayudado al avance tecnológico de esta técnica. En esta sección de la *Tesis Doctoral* se va a realizar una revisión bibliográfica de los trabajos previos publicados que servirá de base para la realización de la parte experimental.

Para la eliminación de los NO_x por fotocatalisis heterogénea se puede realizar una oxidación o una reducción de estos compuestos (Skalska, Miller, & Ledakowicz, 2010). En esta *Tesis Doctoral*, los estudios se han centrado en la oxidación de los NO_x hasta especies iónicas, no perjudiciales para el medio ambiente. El objetivo principal de la foto-oxidación es la transformación de NO a HNO₃ a través de la formación de HNO₂ y NO₂ (Lasek & Yi-Hui Yu, 2013). El mecanismo principal de descomposición se muestra en la *Figura 1.7*.

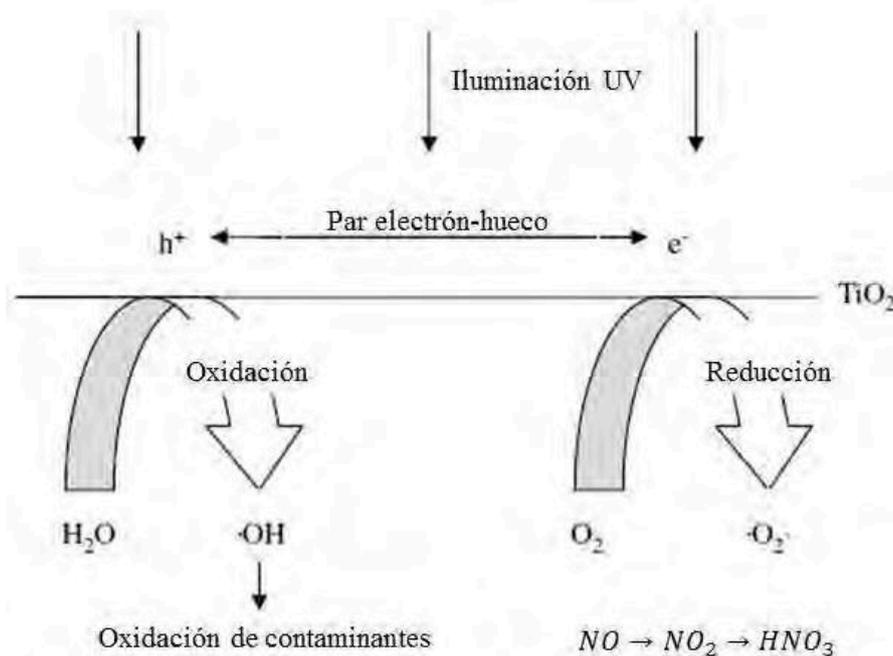


Figura 1.7: Mecanismo de oxidación de NO a través de TiO₂ (Chen & Poon, 2009).

La reacción comienza con la irradiación de luz sobre el fotocatalizador (TiO₂). Cuando el TiO₂ absorbe un fotón con energía igual o superior a la energía entre bandas, un electrón promociona desde la banda de valencia a la banda de conducción. La activación de los electrones provoca la generación de los huecos (vacantes de electrones) en la banda de valencia, lo que permite que los huecos (h⁺) y electrones (e⁻) actúen como agentes oxidantes y reductores, respectivamente. El par electrón-hueco puede recombinarse en un corto tiempo o formar parte de las reacciones químicas en función de las condiciones de reacción y la estructura molecular del semiconductor. El alto poder de oxidación de los h⁺ permite que reaccione con el agua para generar el radical hidroxilo (HO[·]), altamente activo con un alto poder oxidante. Además, el poder reductor de los e⁻ pueden inducir a la reducción del oxígeno molecular (O₂) a superóxidos (O₂⁻), el cual es tan efectivo como los h⁺ y los HO[·] para la descomposición de los contaminantes.

Específicamente para los NO_x, el mecanismo de oxidación hasta ácido nítrico es el que se ilustra a continuación (*Dalton, y otros, 2002; Devahasdin, Fan, Li, & Chen, 2003; Ohko, Nakamura, Negishi, Matsuzawa, & Takeuchi, 2009*):

1. Irradiación de luz desde 300-400 nm con la generación del par e⁻/h⁺.



2. Reacción de los h⁺ con los OH⁻ disociados del agua para formar el radical hidroxilo (HO[·]).



3. Reacción de los e⁻ con O₂ para formar el anión superóxido (O₂⁻).



4. Reacción del O₂⁻ con H⁺ procedentes del agua (humedad) para producir los radicales HO₂[·].



5. Difusión de NO por la superficie del TiO₂ reaccionando con los radicales HO₂[·] para formar NO₂.



6. Reacción de NO₂ con los radicales hidroxilos para formar el ácido nítrico.

En la *Tabla 1.6* se muestra un resumen de los trabajos publicados, entre los que se encuentran los más citados, demostrándose que la mayoría de los estudios se centran en la mejora del fotocatalizador en el rango del visible, así como la incorporación del mismo a diferentes materiales para su posterior aplicación. Muchos de los trabajos destinados a la modificación de los fotocatalizadores en el rango del visible se centran en la incorporación de no metales, principalmente incorporando carbono y nitrógeno. Otros autores han incorporado metales como el platino y el paladio, aunque no hay una unificación de condiciones para determinar qué elemento es más eficiente para su incorporación al fotocatalizador. Sin embargo, una de las líneas con mayor número de publicaciones en este campo de la eliminación de los NO_x es la búsqueda de nuevos materiales con actividad fotocatalítica, ya que se pretende implementar esta técnica a escala real. Algunas publicaciones se centran en la incorporación del TiO₂ a pinturas, morteros u otros soportes, habiendo un número elevado de patentes (*Paz, 2010*). De estos nuevos materiales también surgen publicaciones por los estudios experimentales a los que se someten, siendo este tipo de estudios más numerosos a partir de 2010. Esta tendencia le da un valor añadido a esta técnica de descontaminación, ya que se han publicado resultados esperanzadores. Por otro lado, hay algunos trabajos que se centran en la evaluación de la fotoactividad de los NO_x en presencia de otros gases, lo que no siempre provoca empeoramiento de la eficiencia fotocatalítica.

Tabla 1.6: Resumen publicaciones referentes a la foto-oxidación de NO_x.

Breve descripción	Catalizador	Condiciones	Eficiencia	Referencia
Estudio de la incorporación de CA al TiO ₂ para favorecer la adsorción de parte del NO ₂ y permitir al TiO ₂ oxidar el resto a HNO ₃ .	Mezcla de TiO ₂ (P25 y Kokusan Kagaku Co, anasata), CA y Fe ₂ O ₃ o ZnO.	1 ppm NO _x con 72 % HR, 500 mL·min ⁻¹ , lámpara UV, 35 °C.	Mejor eficiencia para la mezcla TiO ₂ -AC-Fe ₂ O ₃	(Ibusuki & Takeuchi, 1994)
Estudio de la fotoactividad en un reactor anular con el fotocatalizador depositado, mostrando una alta oxidación del NO, permitiéndose una limpieza rápida de la superficie por la disposición del reactor.	TiO ₂ (anasata, Shinshu Ceramics, Japón)	Reactor anular con TiO ₂ recubierto, 100-450 ppb NO, 0.2-5.0 L·min ⁻¹ , lámpara UV 8W.	~98 % (15 min, 1 L·min ⁻¹ , condiciones de humedad)	(Komazaki, Shimizu, & Tanaka, 1999)
Aplicación de un tratamiento de plasma para mejorar la actividad del TiO ₂ en el visible, no produciéndose cambios en la estructura del fotocatalizador. Esta actividad en el visible se atribuye a la aparición de vacantes de oxígeno entre la banda de conducción y la de valencia.	TiO ₂ comercial (Ishihara Sangyo Kaisha, 100% anasata) con tratamiento por plasma	1 ppm NO en aire seco, 1.5 L·min ⁻¹ , lámpara Vis 300 W, presión atmosférica, 20 °C.	~20 % (UV) ~13 % (Vis)	(Nakamura, y otros, 2000)
Determinación de la influencia del tamaño de partícula en un reactor de lecho fluidizado, estando favorecida la fotoactividad por la presencia de partículas pequeñas por su mayor área superficial.	TiO ₂ (ST-series, Ishihara Techno Corp.) ultrafino (7, 20 y 200 nm)	100 ppm NO _x , 0.55 cm ³ ·min ⁻¹ , lámpara UV 0.4-0.9 mW·cm ⁻² .	Variable 10-90 %	(Matsuda, Hatano, & Tsutsumi, 2001)
Combinación de TiO ₂ con zeolitas, demostrándose que estas promueven la eliminación del NO sobre el TiO ₂ , favoreciendo la adsorción preferente del NO sobre la de NO ₂ .	Hycom TiO ₂ y zeolitas	10 ppm NO, 110 mL·min ⁻¹ , lámpara UV 10 W.	~96 % NO _x	(Hashimoto, y otros, 2001)
Estudio de la reacción de los NO _x con la superficie del TiO ₂ por XPS y Raman. La interacción con la superficie es independiente de la concentración de NO y del tiempo de exposición.	TiO ₂ comercial (May and Baker laboratory chemicals, purity > 98%)	10-100 ppm NO con y sin humedad, flujo continuo no especificado, lámpara UV 4x60W.	-	(Dalton, y otros, 2002)
Estudio de la influencia de las condiciones operaciones del proceso fotocatalítico con P25 (intensidad de luz, humedad, concentración inicial de NO), proponiendo un mecanismo de reacción del proceso.	TiO ₂ (P25)	20-200 ppm NO, 0-75% HR, lámpara UV 25W.	80 % NO _x	(Devahasdin, Fan, Li, & Chen, 2003)

Tabla 1.6: Resumen publicaciones referentes a la foto-oxidación de NO_x (Continuación).

Breve descripción	Catalizador	Condiciones	Eficiencia	Referencia
Estudio de las condiciones operacionales para la degradación de BTEX en presencia de NO. La presencia de NO favorece la degradación con alta o baja HR, perjudicándose el proceso con moderadas HRs.	TiO ₂ (P25) depositado coated en filtro de fibra de vidrio (Whatman)	0-900 ppb NO, 0-70 ppm BTEX (benceno, tolueno, etilbenceno, xileno), humedad variable (2100-22000 ppmv H ₂ O), lámpara UV 6W con 600 μW·cm ⁻² , 5 L·min ⁻¹ .	~90 %	(Ao, Lee, Mak, & Chan, 2003)
Incorporación del TiO ₂ a filtro de CA para la eliminación de TEX y NO simultáneamente. Se retrasa la desactivación del fotocatalizador y no se perjudica tanto el proceso por la presencia de humedad.	TiO ₂ en filtro de CA	200 ppb NO, 20 ppm BTEX, humedad variable (2100-22000 ppmv H ₂ O), lámpara UV 6W con 750 μW·cm ⁻² , 0.7 L·min ⁻¹ .	~66 %	(Ao & Lee, 2003)
Estudio experimental y computacional para la determinación de algunas condiciones operacionales (masa de catalizador, superficie expuesta, fase cristalina), determinando la anatasa como la fase más activa.	TiO ₂ (P25)	1-2 ppm NO _x , 0.6 L·min ⁻¹ , lámpara UV (30% UV-A y 4% UV-B)	35 % NO 20 % NO _x	(Toma, Bertrand, Klein, & Coddet, 2004; Toma, y otros, 2004)
Modificación del TiO ₂ con nitrógeno, consiguiendo mejorar la actividad en el visible. Mejores resultados para la fase cristalina anatasa.	TiO ₂ - xN _y preparado por HPSP (Homogeneous Precipitation-Solvothermal Process)	1 ppm NO/50% aire/N ₂ , 200 cm ³ ·min ⁻¹ , lámpara de mercurio de alta presión de 450 W con filtros de >510 nm, >400 nm y >290 nm.	~39 % (λ>510 nm) ~50 % (λ>400 nm) ~84 % (λ>290 nm)	(Yin, y otros, 2005)
Incorporación de nitrógeno a P25 por modificación química, consiguiendo mejorar la actividad en el visible.	TiO ₂ - xN _y (P25) por modificación química	1 ppm NO, 200 ml·min ⁻¹ , lámpara de mercurio de alta presión de 450 W con filtros de >510 nm, >400 nm y >290 nm.	~38 % (λ>510 nm) ~42 % (λ>400 nm) ~60 % (λ>290 nm)	(Yin, y otros, 2005)
Estudio de la incorporación de carbono al TiO ₂ para la mejora de su actividad en el visible, apoyando los resultados en la caracterización.	C-TiO ₂ por sol-gel	1 ppm NO con humedad, 1 L·min ⁻¹ , lámpara UV y LED con 1 mW·cm ⁻² .	~88 % (UV) ~78 % (roja) ~86 % (verde) ~88 % (azul)	(Tseng Y.-H., y otros, 2006)
Aplicación de la técnica HVOF para la deposición de partículas de TiO ₂ con su posterior aplicación a la degradación de NO. La presencia de aluminio mejora el rendimiento fotocatalítico.	TiO ₂ (ST 01, Ishihra Sangyo, Japón) y TiO ₂ -10 % Al por HVOF (high-velocity oxygen fuel spraying)	1-2 ppm NO _x , 0.6 L·min ⁻¹ , lámpara UV (30% UV-A y 4% UV-B).	25-42 % NO 14-18 % NO _x	(Toma, y otros, 2006)
Aplicación de diferentes técnicas de spray para la deposición del TiO ₂ . Las diferencias de actividad fotocatalítica se atribuyen a los cambios provocados en el fotocatalizador por la aplicación de la técnica.	TiO ₂ (ST 01, Ishihra Sangyo, Japón) por diferentes técnicas de deposición de spray.	1-2 ppm NO _x , 0.6 L·min ⁻¹ , lámpara UV (30% UV-A y 4% UV-B).	~50 % NO ~30 % NO _x	(Toma, y otros, 2006)

Tabla 1.6: Resumen publicaciones referentes a la foto-oxidación de NO_x (Continuación).

Breve descripción	Catalizador	Condiciones	Eficiencia	Referencia
Evaluación de técnicas térmicas de spray para la eliminación de NO _x , obteniendo la técnica “suspension plasma spraying” mejores resultados porque es la que provoca menores modificaciones en la fase cristalina inicial del fotocatalizador.	Depósitos de TiO ₂ por varios métodos térmicos de spray	1-2 ppm NO _x , 0.6 L·min ⁻¹ , lámpara UV (30% UV-A y 4% UV-B).	~52 % NO ~34 % NO _x	(Toma, y otros, 2006; Toma, Bertrand, Klein, Meunier, & Begin, 2008)
Estudio de la actividad del Pt en el visible. Mejora en relación a la cantidad de Pt incorporada pero no se observan diferencias entre métodos con un mismo precursor.	TiO ₂ (Ishihara ST-01) con Pt (0.42-0.47%) por diferentes métodos usando H ₂ PtCl ₆	3 ppm NO con humedad controlada, 3 L·min ⁻¹ , lámpara UV de 3 mW·cm ⁻² y Vis de 5700 lx.	~82 % (UV) ~68 % (Vis)	(Ishibai, Sato, Akita, Nishikawa, & Miyagishi, 2007)
Estudio de las condiciones operacionales, demostrando que la presencia de radicales hidroxilos es fundamental, atribuyendo la desactivación del fotocatalizador a la acumulación de HNO ₃ en la superficie del mismo.	TiO ₂ (P25) sobre tela de vidrio	20-168 ppm NO, 8-100 % HR, lámpara UV 125W, 80 °C.	27 %	(Wang, Wu, Zhao, & Guan, 2007)
Estudio de la incorporación del fotocatalizador a un soporte de alúmina, mostrando mayor capacidad de adsorción y una eliminación de NO importante, favorecido por mayor cantidad de TiO ₂ incorporado al soporte.	P25 o TiO ₂ /Al ₂ O ₃ (sol-gel)	45-50 ppm NO, 7% vol. O ₂ , 440 cm ³ ·min ⁻¹ , lámpara LH26-30 26W, 20 °C.	~30 %	(Shelimov, y otros, 2008)
Estudio de la modificación del fotocatalizador con N, Pt y Fe, demostrando que aumenta la actividad sobre todo en el visible. la combinación de N-Pt es la que muestra mejores resultados.	TiO ₂ -xN _y , TiO ₂ -xN _y /Fe, TiO ₂ -xN _y /Pt; TiO ₂ anatasa (ST-01, Ishihara Sangyo Kaisha, Osaka, Japan)	1 ppm NO, 200 ml·min ⁻¹ , lámpara LED, 25 °C	17 % (roja) 27 % (verde) 37 % (azul) 38 % /UV	(Yin, y otros, 2008)
Estudio de la modificación de TiO ₂ con Pd por diferentes métodos, determinando la influencia de las condiciones de la incorporación.	Pd-TiO ₂ (P25) por impregnación, neutralización y fotodeposición.	80-100 ppm NO, con humedad, 2 L·min ⁻¹ , lámpara UV 125W, 80 °C.	~85 %	(Sheng, Wu, Liu, & Wang, 2008; Wu Z. , y otros, 2009; Wu Z. , Sheng, Wang, & Liu, 2009)
Determinación del mecanismo de reacción, dándole relevancia a la saturación de la superficie de TiO ₂ con HNO ₃ . Importancia del equilibrio de acumulación y consumo de HNO ₃ .	TiO ₂ anatasa (Ishihara Sangyo Kaisha Ltd., STS-21)	1 ppm NO/NO ₂ , con y sin HR, 2 L·min ⁻¹ , radiación UV (2mW·cm ⁻²), temperatura ambiente, catalizador soportado en placas de borosilicato.	~20 %	(Ohko, Nakamura, Negishi, Matsuzawa, & Takeuchi, 2009)
Incorporación de Pt y Rh para la mejora de la actividad de NO, determinando que Rh aporta mejoras sustanciales debido a la presencia de radicales de cloro.	Pt/TiO ₂ , Rh/TiO ₂	10ppm en aire, 110 ml·min ⁻¹ , lámpara UV y Vis 10W.	-	(Hashimoto, Sumida, Kitano, Yamamoto, & Kondo, 2009)

Tabla 1.6: Resumen publicaciones referentes a la foto-oxidación de NO_x (Continuación).

Breve descripción	Catalizador	Condiciones	Eficiencia	Referencia
Estudio experimental para la descontaminación interior de NO _x . Estudio de la influencia de parámetros operacionales y de la cinética de la reacción.	C-TiO ₂ (Kronos)	0.1-1 ppm NO, 10-70 % HR, 1-5 L·min ⁻¹ , lámpara Vis 25 W 1-13 W·m ⁻² .	~20 % NO	(Yu & Brouwers, 2009; Yu, Ballari, & Brouwers, 2010)
Estudio teórico-experimental cinético de la eliminación de NO con pavimentos fotocatalíticos, estudiando la influencia de diferentes variables del proceso.	Adoquines de hormigón con TiO ₂	0.1, 0.3, 0.5 o 1 ppm NO/aire sintético, 50% HR, 3 L·min ⁻¹ , lámpara UV 10W·m ⁻² , flujo laminar (Re≈65), 20 °C	90.6 %	(Ballari, Hungerb, Hüskena, & Brouwers, 2010; Ballari, Hunger, Hüskena, & Brouwers, 2010; Hunger, Hüskena, & Brouwers, 2010)
Modificación de TiO ₂ con Pt por dos métodos, impregnación y sol-gel. La presencia de óxidos de Pt mejora la actividad en el visible y la transformación de NO ₂ a nitratos.	TiO ₂ con PtOx-dopado y PtOx-modificado (Hombikat UV100)	1 ppm NO, 1 L·min ⁻¹ , 0% y 50% HR, lámpara UV y LED con 1 mW·cm ⁻² .	~34 % (roja) ~48 % (verde) ~52 % (azul) ~62 % (UV)	(Huang, Wang, Lin, Tseng, & Lu, 2010)
Incorporación del nitrógeno para mejorar su actividad con radiación solar, consiguiendo que esta mejore en relación al TiO ₂ tanto para el NO como un colorante.	N-TiO ₂ por sol-gel soportado en vidrio	0.5 ppm NO, 50 % HR, reactor batch, lámpara solar 300W, 25 °C.	-	(Spadavecchia, y otros, 2010)
Estudio de un fotocatalizador sintetizado, demostrándose una relación directa entre la fotoactividad conseguida con el área superficial y el tamaño de poro.	TiO ₂ -MCM-41 por impregnación	100 ppm NO, 2.78 L·min ⁻¹ , lámpara UV 125W 8.5 W·m ⁻² .	~60 %	(Signoretto, y otros, 2010)
Modificación de TiO ₂ con Pt estudiando la influencia de la humedad y de SO ₂ . Formación de nitratos con diferente estructura según T ^a de operación, disminuyendo la degradación en presencia de SO ₂ . Propuesta de mecanismo con Pt en la superficie.	Pt-TiO ₂ (P25) por impregnación y fotodeposición	400 ppm NO, 0-320 ppm SO ₂ , 450 mL·min ⁻¹ , 150-450°C,	-	(Li, Shen, Cheng, & Hao, 2010; Li, Shen, Cheng, & Hao, 2010)
Estudio de la incorporación del manganeso al TiO ₂ para la eliminación de NO, con mayores eficiencias para 0.1% Mn.	Mn-TiO ₂ con 0.1% y 1% Mn	0.2 ppm NO, 50 % HR, lámpara OSRAM 300W, 23 °C.	~96% tras 6 h de iluminación	(Cacho, y otros, 2011)
Evaluación de la actividad fotocatalítica del TiO ₂ incorporado a diferentes sustratos, estudiando las condiciones operacionales en cada material.	TiO ₂ comercial (Evonik, 100% anatasa)	400-2000 ppb NO, 0-74 % HR, 25 °C, 1.5 L·min ⁻¹ , lámpara OSRAM 300W.	~52 %	(Martinez, Bertron, Ringot, & Escadeillas, 2011)

Tabla 1.6: Resumen publicaciones referentes a la foto-oxidación de NO_x (Continuación).

Breve descripción	Catalizador	Condiciones	Eficiencia	Referencia
Incorporación de B y N al TiO ₂ para mejorar su actividad en el visible, mostrando mejores eficiencias la combinación de ambos.	TiO ₂ puro, B-TiO ₂ , N- TiO ₂ , B, N- TiO ₂	400 ppb NO, 70 % HR, 4 L·min ⁻¹ , lámpara solar 300W, 25 °C.	~53 %	(Ding, Song, Li, Ai, & Zhang, 2011)
Incorporación de TiO ₂ a pinturas para la degradación de NO con eficiencias medias. Propuesta de mecanismo según las diferentes especies formadas.	Pinturas (StoPhotosan NO _x) de color blanco y azul. con TiO ₂ (Kronos) incorporado	25-1000 ppb NO, 50 % HR, 1-5 L·min ⁻¹ , lámpara UV 20W, 25 °C.	-	(Laufs, y otros, 2010)
Incorporación de C al TiO ₂ para mejorar su actividad en el visible, mostrando que la presencia de especies carbonáceas mejoran la eficiencia en ese rango de longitud de onda.	C-TiO ₂ (Ishihara ST-01)	1 ppm NO, 50 % HR, 1 L·min ⁻¹ , lámpara OSRAM 300W, 23 °C.	~44 %	(Tseng & Kuo, 2011)
Modificación de P25 con Pt mejorando la eficiencia fotocatalítica por la presencia de PtO _x . Estudio de la desactivación del fotocatalizador por la corrosión causada por la aparición de HNO ₃ .	Pt-TiO ₂ (P25) por neutralización.	100 ppm NO, 75 % HR, 2 L·min ⁻¹ , lámpara UV 125W.	~57 %	(Wu Z. , Sheng, Liu, Wang, & Mo, 2011)
Síntesis de un nuevo fotocatalizador basado en TiO ₂ con fase anatasa y de área superficial elevada. Mejores resultados que P25 con radiación UV.	TiO ₂ sintetizado comparado con P25.	20-100 ppm NO, 3-80 % HR, lámpara UV con 30 μW·cm ⁻² , flujo variable, 25 °C.	~95 %	(Chin, y otros, 2011)
Evaluación de la influencia de diferentes condiciones ambientales en la oxidación de NO en morteros, resaltando el aumento del grado de humedad y del flujo como aspectos más negativos para el proceso.	Cemento Portland puzolánico con TiO ₂ (rutilo)	20 ppm NO, 30-70 % HR, 1-5 L·min ⁻¹ , lámpara UV 10-40 W·m ⁻² .	Variable según condiciones operacionales.	(Staub de Melo & Trichês, 2012)
Influencia de la concentración inicial de NO y la intensidad de la radiación, mostrando resultados variables para pequeñas variaciones.	TiO ₂ (P25) depositado	0.05-1 ppm NO, lámpara UV 15W 0-15 W·m ⁻² , 3 L·min ⁻¹ .	Variable según condiciones operacionales.	(Dillert, Ralf, Stötzner, Engela, & Bahnemanna, 2012)
Review sobre los procesos de fotocatalisis aplicados a la degradación de NO _x .	-	-	-	(Ángelo, Andrade, Madeira, & Mendes, 2013)
Estudio de la sinergia de Au y CeO ₂ para la mejora de la fotoactividad. La presencia de Au favorece el proceso, estabilizándolo con la incorporación del óxido.	Au/CeO ₂ -TiO ₂ preparado por microondas	0.5 ppm NO, 83% HR, 4 L·min ⁻¹ , lámpara de mercurio de 4 W	~80 %	(Zhu, y otros, 2015)

Tabla 1.6: Resumen publicaciones referentes a la foto-oxidación de NO_x (Continuación).

Breve descripción	Catalizador	Condiciones	Eficiencia	Referencia
Estudio experimental de un túnel en Bruselas usando cementos fotocatalíticos.	Cementos fotocatalíticos.	Reales.	2-20 %	(Boonen, y otros, 2015; Boonen, y otros, 2015)
Evaluación de la incorporación de diferentes tipos de TiO ₂ a pinturas para oxidación de NO. La incorporación de PC500 mostró los mejores resultados.	Pinturas incorporando un pigmento de TiO ₂ , P25 y PC500	1 ppm NO, 50 % HR, 0.7 L·min ⁻¹ , lámpara UV 10 W·m ⁻² , 25 °C.	~95 % (PC500)	(Ángelo, Andrade, & Mendes, 2014)
Modificación de P25 con C, N y Ag para mejorar la actividad en el visible. Test con NO y acetaldehído. Mayor eficiencia para C-TiO ₂ por su mayor área superficial.	P25 modificado con C, N y Ag.	1 ppm NO, 50 % HR, 3 L·min ⁻¹ , lámpara Vis 18W 10 W·m ⁻² , 20-23 °C.	~70 %	(Ballari, y otros, 2016)
Evaluación de la eficiencia fotocatalítica de P25 incorporado a diferentes materiales, siendo el acero inoxidable el más eficiente por sus propiedades conductoras.	P25 en diferentes soportes: teflón, vidrio, acero inoxidable.	1 ppm NO, 50 % HR, lámpara UV 20 W·cm ⁻² , 25 °C.	~95 %	(Bianchi, Pirola, Selli, & Biella, 2012)
Crítica a la norma ISO que normaliza los experimentos de NO _x para el cálculo de la eficiencia fotocatalítica de un material.	-	-	-	(Mills, Hill, & Robertson, 2012; Mills & Elouali, 2015)
Determinación de CO, NO y COVs en carreteras fotoactivas a través de asfalto y hormigones con TiO ₂ .	Hormigón y asfalto con TiO ₂ incorporado por spray.	120 ppb NO, 50-60 ppb COVs, 15-80 % HR, lámpara UV 41 W·m ⁻² .	Variable según condiciones	(Toro, Jobsona, Haselbach, Shen, & Chung, 2016)
Incorporación de TiO ₂ con resina epoxi a la superficie de asfalto para mayor durabilidad de las propiedades fotocatalíticas de la superficie.	Asfalto con resina incorporado para la posterior aplicación de TiO ₂ .	1 ppm NO, 50-60 % HR, 1 L·min ⁻¹ , lámpara Xenón 46 W·m ⁻² , 25-30 °C.	15-22 %	(Wang, Leng, Hüben, Oeser, & Steinauer, 2016)
Evaluación fotocatalítica de diferentes materiales con TiO ₂ , mostrando todos capacidad de oxidación del NO, incorporando la posibilidad de trabajar con micropartículas y no nanopartículas.	Diferentes materiales con TiO ₂ y P25 como referencia	200 y 1000 ppb NO, 40 % HR, lámpara UV 10 W·m ⁻² , 30 °C.	Variable según material.	(Bianchi, y otros, 2015)

1.5.1 Materiales con propiedades fotocatalíticas

El tratamiento de fotocatalisis heterogénea para descontaminación de aire está en proceso de implantación, con numerosas construcciones y lugares que ya están contruidos con materiales fotocatalíticos (*Ángelo, Andrade, Madeira, & Mendes, 2013*). Algunos de los lugares donde ya se han aplicado diversos materiales fotocatalíticos son (*Lasek & Yi-Hui Yu, 2013; Ángelo, Andrade, Madeira, & Mendes, 2013*): Iglesia Dives in Misericordia (Roma), vía Borgo Palazzo (Bergamo), túnel Umberto I (Roma), Vinci Car Park (París), Aeropuerto Internacional de Tokio, Muhammad Ali Center (Estados Unidos), estadio AT&T (Estados Unidos), pavimento de hormigón en una calle de Amberes (Bélgica), Museo de Bellas Artes de Chambéry (Francia). En España también ha comenzado a emplearse, siendo las ciudades pioneras: Madrid y Barcelona. Actualmente también han empezado a implantarse algunos productos en Málaga y Córdoba.

Los elementos constructivos fotocatalíticos más aplicados son (*Faraldos, 2012*):

- Pavimentos bituminosos drenantes percolados con lechada fotocatalítica. Se trata de una capa de rodadura, de 4 cm de espesor, constituida por una mezcla bituminosa drenante, cuyos huecos se rellenan mediante percolación a partir de una lechada fabricada con cemento y resina.



Figura 1.8: Proceso de extendido y percolación de lechada fotocatalítica sobre un pavimento drenante (Faraldos, 2012).

○ Sprays fotocatalíticos para pavimentación de calles y aceras. Son tratamientos superficiales que permiten reducir la contaminación atmosférica.



Figura 1.9: (a) *Proceso de pulverización de spray fotocatalítico sobre pavimento existente*, (b) *Detalle de acabado de extendido de spray fotocatalítico en aceras en Milán (Faraldos, 2012)*.

○ Losas para pavimentación de aceras. Se trata de un pavimento, normalmente de aceras peatonales, a partir de losas de hormigón descontaminante, de medidas y color a definir, que dota a la superficie exterior de un área ecoeficiente capaz de reducir las concentraciones de NO_x e hidrocarburos orgánicos en el aire provocados básicamente por los tubos de escape de los vehículos.



Figura 1.10: *Acabado de pavimentación de aceras peatonales*.

○ Revestimiento de fachadas con materiales cerámicos. Se realiza con material cerámico porcelánico descontaminante en forma de placas.



Figura 1.11: Revestimiento de pared/suelo fotocatalítico de gres cerámico.

○ Revestimiento de fachadas con mortero fotocatalítico. Se trata de un mortero tradicional que incorpora el fotocatalizador y que se encuentra dentro de la división de los morteros tradicionales que se realiza de acuerdo a la norma UNE-EN 998-1.



Figura 1.12: Ejemplo de aplicación de mortero fotocatalítico sobre muros de contención (Faraldos, 2012).

○ Laminas asfálticas de impermeabilización de cubiertas. Se trata de láminas asfálticas de impermeabilización autoprotegidas con un gránulo formulado con TiO_2 .



Figura 1.13: Cubierta Leroy Merlin y de Ikea en Portugal.

○ Pinturas fotocatalíticas. Son útiles por tres propiedades fundamentales: la reducción de la contaminación del aire, la reducción de los olores y la inhibición de bacterias y hongos. Estas pinturas son productos destinados tanto al interior como al exterior de las edificaciones.



Figura 1.14: Tratamiento de fachadas y de superficies interiores con pinturas fotocatalíticas.

○ Textil fotocatalítico. Tiene mucha aplicación en lonas exteriores como toldos o parasoles, así como en todo el textil del hogar. El recubrimiento se suele realizar mediante su inmersión en el producto o simplemente aplicándolo con un difusor sobre la superficie a proteger.



Figura 1.15: Toldos y membrana fabricados en textil fotocatalítico.

○ Mobiliario urbano y de interior. Se puede aplicar a materiales urbanos y de interior (hechos con morteros fotocatalíticos, por ejemplo) para incluir una propiedad añadida, la de descontaminación.



Figura 1.16: Mobiliario urbano realizado con materiales fotocatalíticos (Fabricante: Italcementi).

Es destacable que, actualmente, se está extendiendo la aplicación no sólo a superficies exteriores, sino a interiores. Se considera que la contaminación en interiores es el causante del síndrome del “edificio enfermo” (SEE), el cual provoca el 20% de las bajas laborales y la baja productiva de los empleados. La OMS, en 1982, definió el SEE como “Conjunto de enfermedades originadas o estimuladas por la contaminación del aire en estos espacios cerrados que produce, en al menos un 20% de los ocupantes, un conjunto de síntomas tales como, sequedad e irritación de las vías respiratorias, piel y ojos, dolor de cabeza, fatiga mental, resfriados persistentes e hipersensibilidades inespecíficas, sin que sus causas estén perfectamente definidas”. Es característico que los síntomas desaparezcan al abandonar el edificio, estando las alergias entre los malestares más relevantes. El SEE se da con más frecuencia entre los ocupantes de edificios con sistemas de ventilación mecánica o de aire acondicionado, pero también puede afectar a los ocupantes de edificios ventilados de forma natural. Las características más frecuentes de los edificios enfermos son: ventilación mecánica y climatización, superficies interiores (paredes, suelos) recubiertas con material textil, materiales y construcciones de mala calidad y hermeticidad. Este problema de contaminación en interiores es tan importante que el *Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales* ha redactado una guía de buenas prácticas relativa al SEE (NTP: 289: Síndrome del edificio enfermo: factores de riesgo).

1.6 BIBLIOGRAFÍA

- Agency Environmental Protection. (1999). *Technical Bulletin, Nitrogen Oxides (NO_x), Why and How They Are Controlled*. Recuperado el 15 de Julio de 2016, de <http://www.epa.gov/ttn/catc/dir1/fnoxdoc.pdf>
- Ângelo, J., Andrade, L., & Mendes, A. (2014). *Highly active photocatalytic paint for NO_x abatement under real-outdoor conditions*. *Applied Catalysis A: General*, 484, 17-25.
- Ângelo, J., Andrade, L., Madeira, L., & Mendes, A. (2013). *An overview of photocatalysis phenomena applied to NO_x abatement*. *Journal of Environmental Management*, 129, 522-539.
- Anpo, M., & Takeuchi, M. (2003). *The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation*. *Journal of Catalysis*, 216(1-2), 505-516.
- Ao, C., & Lee, S. (2003). *Enhancement effect of TiO₂ immobilized on activated carbon filter for the photodegradation of pollutants at typical indoor air level*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 44(3), 191-205.
- Ao, C., Lee, S., Mak, C., & Chan, L. (2003). *Photodegradation of volatile organic compounds (VOCs) and NO for indoor air purification using TiO₂: promotion versus inhibition effect of NO*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 42(2), 119-129.
- Armor, J. (1992). *Review: Environmental catalysis*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1(4), 221-256.
- Arpaç, E., Sayılkan, F., Asiltürk, M., Tatar, P., Kiraz, N., & Sayılkan, H. (2007). *Photocatalytic performance of Sn-doped and undoped TiO₂ nanostructured thin films under UV and vis-lights*. *Journal of Hazardous Materials*, 140(1-2), 69-74.
- Bai, S., Li, H., Guan, Y., & Jiang, S. (2011). *The enhanced photocatalytic activity of CdS/TiO₂ nanocomposites by controlling CdS dispersion on TiO₂ nanotubes*. *Applied Surface Science*, 257(15), 6406-6409.
- Ballari, M., Carballada, J., Minen, R., Salvadores, F., Brouwers, H., Alfano, O., & Cassano, A. (2016). *Visible light TiO₂ photocatalysts assessment for air decontamination*. *Process Safety and Environmental Protection*, 101, 124-133.
- Ballari, M., Hunger, M., Hüsken, J., & Brouwers, H. (2010). *NO_x photocatalytic degradation employing concrete pavement containing titanium dioxide*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 95(3-4), 245-254.
- Ballari, M., Hungerb, M., Hüskena, G., & Brouwers, H. (2010). *Modelling and experimental study of the NO_x photocatalytic degradation employing concrete pavement with titanium dioxide*. *Catalysis Today*, 151, 71-76.

- Ballester Díez, F., Tenías, J., & Pérez-Hoyos, S. (1999). *Efectos de la contaminación atmosférica sobre la salud: Una introducción*. Revista Española de Salud Pública, 73, 109-121.
- Ballester, F., & Boldo, E. (2010). *Los efectos de la contaminación del aire sobre la salud de las personas y las poblaciones*. Observatorio de Medio Ambiente en España de DKV Seguros y ECODES.
- Baukal, C. (2004). *Industrial combustion pollution and control*. New York: Marcel Dekker, Inc.
- Bellardita, M., Addamo, M., Di Paola, A., Marci, G., Palmisano, L., Cassar, L., & Borsa, M. (2010). *Photocatalytic activity of TiO₂/SiO₂ systems*. Journal of Hazardous Materials, 174(1-3), 707-713.
- Bianchi, C., Pirola, C., Galli, F., Cerrato, G., Morandi, S., & Capucci, V. (2015). *Pigmentary TiO₂: A challenge for its use as photocatalyst in NO_x air purification*. Chemical Engineering Journal, 261, 76-82.
- Bianchi, C., Pirola, C., Selli, E., & Biella, S. (2012). *Photocatalytic NO_x abatement: The role of the material supporting the TiO₂ active layer*. Journal of Hazardous Materials, 211-212, 203-207.
- Boonen, E., Akylas, V., Barmpas, F., Boreave, A., Bottalico, L., & Cazaunau, M. (2015). *Construction of a photocatalytic de-polluting field site in the Leopold II tunnel in Brussels*. Journal of Environmental Management, 155, 136-144.
- Boonen, E., Akylas, V., Barmpas, F., Boreave, A., Bottalico, L., Cazaunau, M. (2015). *Photocatalytic de-pollution in the Leopold II tunnel in Brussels: NO_x abatement results*. Building and Environment, 84, 125-133.
- Cacho, C., Geiss, O., Barrero-Moreno, J., Binas, V., Kiriakidis, G., Botalico, L., & Kotzias, D. (2011). *Studies on photo-induced NO removal by Mn-doped TiO₂ under indoor-like illumination conditions*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 222(1), 304-306.
- Calvo, D., Molina, M. T., & Salvachúa, J. (2009). *Ciencias de la Tierra y Medioambientales*. Mc Graw Hill.
- Cámara Hurtado, R. (2012). *Inmovilización de TiO₂ sobre polímeros transparentes en el UV-A para la eliminación fotocatalítica de tricloroetileno en aire*. Madrid: Universidad Politécnica de Madrid.
- Candal, R., Bilmes, S., & Blesa, M. (2001). *Semiconductores con actividad fotocatalítica*. En M. Blesa, Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea (págs. 79-102). Buenos Aires: CYTED VIII-G.
- Candal, R., Rodríguez, J., Colón, G., Gelover, S., Vigil Santos, E., & Jiménez González, A. B. (2001). *Materiales para fotocatalisis y electrofotocatálisis*. En M. Blesa, Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea (págs. 143-163). Buenos Aires: CYTED VIII-G.

- Cao, L., Huang, A., Spiess, F.-J., & Suib, S. (1999). *Gas-Phase Oxidation of 1-Butene Using Nanoscale TiO₂ Photocatalysts*. *Journal of Catalysis*, 188(1), 48-57.
- Carey, J., & Oliver, B. (1976). *Intensity effects in the electrochemical photolysis of water at the TiO₂ electrode*. *Nature*, 259, 554-556.
- Carp, O., Huisman, C., & Reller, A. (2004). *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*. *Progress in Solid State Chemistry*, 32, 33-177.
- Chaloulakou, A., Mavroidis, I., & Gavriil, I. (2008). *Compliance with the annual NO₂ air quality standard in Athens. Required NO_x levels and expected health implications*. *Atmospheric Environment*, 42, 454-465.
- Chen, J., & Poon, C. (2009). *Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications*. *Building and Environment*, 44, 1899-1906.
- Chin, S., Park, E., Kim, M., Jeong, J., Bae, G.-N., & Jurng, J. (2011). *Preparation of TiO₂ ultrafine nanopowder with large surface area and its photocatalytic activity for gaseous nitrogen oxides*. *Powder Technology*, 206, 306-311.
- Chiron, M. (1987). *Air pollution by automobile exhaust and public health*. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 30, 1-10.
- Colls, J. (2002). *Air pollution*. Spon Press.
- Colón, G., Maicu, M., Hidalgo, M., Navío, J., Kubacka, A., & Fernández-García, M. (2010). *Gas phase photocatalytic oxidation of toluene using highly active Pt doped TiO₂*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 320, 14-18.
- Courbon, H., & Pichat, P. (1984). *Room-temperature interaction of N¹⁸O with ultraviolet-illuminated titanium dioxide*. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 80, 3175-3185.
- Crutzen, P., & Brühl, C. (2001). *Catalysis by NO_x as the Main Cause of the Spring to Fall Stratospheric Ozone Decline in the Northern Hemisphere*. *Journal of Physical Chemistry A*, 105(9), 1579-1582.
- Curcó, D., Giménez, J., Addardak, A., Cervera-March, S., & Esplugas, S. (2002). *Effects of radiation absorption and catalyst concentration on the photocatalytic degradation of pollutants*. *Catalysis Today*, 76(2-4), 177-188.
- Dalton, J., Janes, P., Jones, N., Nicholson, J., Hallam, K., & Allen, G. (2002). *Photocatalytic oxidation of NO_x gases using TiO₂: a surface spectroscopic approach*. *Environmental Pollution*, 120, 415-422.
- Daoud, W., & Xin, J. (2004). *Nucleation and Growth of Anatase Crystallites on Cotton Fabrics at Low Temperatures*. *Journal of the American Ceramic Society*, 87(5), 953-955.
- De la Salud, M., & Bellido, C. (1996). *Aspectos químicos de la contaminación atmosférica*. Córdoba: Universidad de Córdoba.

- Deng, X., Zhu, B., Li, X., Liu, J., Zhu, X., & Zhu, A. (2016). *Visible-light photocatalytic oxidation of CO over plasmonic Au/TiO₂: Unusual features of oxygen plasma activation*. Applied Catalysis B: Environmental, 188, 48-55.
- Devahasdin, S., Fan, C., Li, K., & Chen, D. (2003). *TiO₂ photocatalytic oxidation of nitric oxide: transient behavior and reaction kinetics*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 156, 161-170.
- Dillert, R., Ralf, Stötzner, J., Engela, A., & Bahnemann, D. W. (2012). *Influence of inlet concentration and light intensity on the photocatalytic oxidation of nitrogen(II) oxide at the surface of Aeroxide® TiO₂ P25*. Journal of Hazardous Materials, 211-212, 240-246.
- Ding, X., Song, X., Li, P., Ai, Z., & Zhang, L. (2011). *Efficient visible light driven photocatalytic removal of NO with aerosol flow synthesized B, N-codoped TiO₂ hollow spheres*. Journal of Hazardous Materials, 190(1-3), 604-612.
- Domenech, X. (2000). *Química atmosférica: Origen y efectos de la contaminación* (3ª ed.). Madrid: Miraguano.
- Domínguez, H. (2004). *Nuestra Atmósfera: Cómo Comprender Los Cambios Climáticos*. Lectorum.
- Dvořák, R., Chlápek, P., Jecha, D., Puchýř, R., & Stehlík, P. (2010). *New approach to common removal of dioxins and NO_x as a contribution to environmental protection*. Journal of Cleaner Production, 18(9), 881-888.
- Faraldos, M. (2012). *Guía práctica de la fotocatalisis aplicada a infraestructuras urbanas*. Congreso Nacional del Medio Ambiente.
- Fernández Ibáñez, P. (2003). *Propiedades coloidales de partículas de TiO₂: Aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas*. Universidad de Granada.
- Fernández Rodríguez, C. (2015). *Actividad de fotocatalizadores basados en TiO₂ y su aplicación en la eliminación de fenoles y pesticidas presentes en agua*. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.
- Fernández, A., Lassaletta, G., Jiménez, V., Justo, A., González-Elipe, A., Herrmann, J.-M., & Ait-Ichou, Y. (1995). *Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification*. Applied Catalysis B: Environmental, 7(1-2), 49-63.
- Figueruelo, J., & Dávila, M. (2004). *Química física del ambiente y de los procesos medioambientales*. Barcelona: Reverté.
- Fujishima, A., Rao, T., & Tryk, D. (2000). *Titanium dioxide photocatalysis*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 1, 1-21.
- Fujishima, A., Zhang, X., & Tryk, D. (2008). *TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena*. Surface Science Reports, 63(12), 515-582.

- Gallego Picó, A., González Fernández, I., Sánchez Gimero, B., Fernández Hernando, P., Garcinuño Martínez, P., Bravo Yagüe, J., & Senén Durand Alegría, J. (2012). *Contaminación atmosférica*. Madrid: Universidad Nacional de Educación a Distancia.
- Gerischer, H., & Heller, A. (1991). *The role of oxygen in photooxidation of organic molecules on semiconductor particles*. Journal of Physical Chemistry, 95(13), 5261-5267.
- Glynn Henry, J., & Heinke, G. (1999). *Ingeniería ambiental*. Prentice Hall.
- Greenwood, N., & Earnshaw, A. (1997). *Chemistry of the Elements* (2^a ed.). Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann.
- Guillard, C., Disdier, J., Monnet, C., Dussaud, J., Malato, S., Blanco, J., & Herrmann, J.M. (2003). *Solar efficiency of a new deposited titania photocatalyst: chlorophenol, pesticide and dye removal applications*. Applied Catalysis B: Environmental, 46(2), 319-332.
- Hashimoto, K., Sumida, K., Kitano, S., Yamamoto, K., & Kondo, N. (2009). *Photo-oxidation of nitrogen oxide over titanium(IV) oxide modified with platinum or rhodium chlorides under irradiation of visible light or UV light*. Catalysis Today, 144, 37-41.
- Hashimoto, K., Wasada, K., Osaki, M., Shono, E., Adachi, K., Toukai, N., & Kera, Y. (2001). *Photocatalytic oxidation of nitrogen oxide over titania-zeolite composite catalyst to remove nitrogen oxides in the atmosphere*. Applied Catalysis B: Environmental, 30(3-4), 429-436.
- Hernández-Alonso, M., Tejedor-Tejedor, I., Coronado, J., Soria, J., & Anderson, M. (2006). *Sol-gel preparation of TiO₂-ZrO₂ thin films supported on glass rings: Influence of phase composition on photocatalytic activity*. Thin Solid Films, 502(1-2), 125-131.
- Hoffmann, M., Martin, S., Choi, W., & Bahnemann, D. (1995). *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*. Chemical Reviews, 95(1), 69-96.
- Hong Pan, J., Lei, Z., In Lee, W., Xiong, Z., Wang, Q., & Zhao, X. (2012). *Mesoporous TiO₂ photocatalytic films on stainless steel for water decontamination*. Catalysis Science & Technology, 2, 147-155.
- Hou, L.-R., Yuan, C.Z., & Peng, Y. (2007). *Synthesis and photocatalytic property of SnO₂/TiO₂ nanotubes composites*. Journal of Hazardous Materials, 139(2), 310-315.
- Huang, C.H., Wang, I., Lin, Y., Tseng, Y., & Lu, C. (2010). *Visible light photocatalytic degradation of nitric oxides on PtO_x-modified TiO₂ via sol-gel and impregnation method*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 316, 163-170.
- Hunger, M., Hüsken, G., & Brouwers, H. (2010). *Photocatalytic degradation of air pollutants - From modeling to large scale application*. Cement and Concrete Research, 40(2), 313-320.

- Ibusuki, T., & Takeuchi, K. (1986). *Toluene oxidation on UV-irradiated titanium dioxide with and without O₂, NO₂ or H₂O at ambient temperature*. Atmospheric Environment (1967), 20(9), 1711-1715.
- Ibusuki, T., & Takeuchi, K. (1994). *Removal of low concentration nitrogen oxides through photoassisted heterogeneous catalysis*. Journal of Molecular Catalysis, 88(1), 93-102.
- Ishibai, Y., Sato, J., Akita, S., Nishikawa, T., & Miyagishi, S. (2007). *Photocatalytic oxidation of NO_x by Pt-modified TiO₂ under visible light irradiation*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 188(1), 106-111.
- Ismail, A., & Bahnemann, D. (2014). *Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 128, 85-101.
- Jo, W., & Shin, M. (2010). *Visible-light-activated photocatalysis of malodorous dimethyl disulphide using nitrogen-enhanced TiO₂*. Environmental Technology, 31(5), 575-584.
- Kea, S., Cheng, X., Wang, Q., Wang, Y., & Pan, Z. (2014). *Preparation of a photocatalytic TiO₂/ZnTiO₃ coating on glazed ceramic tiles*. Ceramics International, 40(6), 8891-8895.
- Keller, B., & Garin, F. (2003). *Photocatalytic behavior of a new composite ternary system: WO₃/SiC-TiO₂. Effect of the coupling of semiconductors and oxides in photocatalytic oxidation of methylethylketone in the gas phase*. Catalysis Communications, 4(8), 377-383.
- Keller, N., Barraud, E., Bosc, F., Edwards, D., & Keller, V. (2007). *On the modification of photocatalysts for improving visible light and UV degradation of gas-phase toluene over TiO₂*. Applied Catalysis B: Environmental, 70(1-4), 423-430.
- Kiely, G. (1999). *Ingeniería ambiental: fundamentos, entornos, tecnologías y sistemas de gestión*. Madrid: McGraw-Hill.
- Kirk-Ohtmer. (2007). *Encyclopedia of Chemical Technology* (5^a ed.). Wiley-Interscience.
- Kolasinski, K. (2012). *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience*. Wiley.
- Komazaki, Y., Shimizu, H., & Tanaka, S. (1999). *A new measurement method for nitrogen oxides in the air using an annular diffusion scrubber coated with titanium dioxide*. Atmospheric Environment, 33(27), 4363-4371.
- Kuo, C., Tseng, Y., Huang, C., & Li, Y. (2007). *Carbon-containing nano-titania prepared by chemical vapor deposition and its visible-light-responsive photocatalytic activity*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 270, 93-100.
- Lasek, J., & Yi-Hui Yu, W. J. (2013). *Removal of NO_x by photocatalytic processes*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 14, 29-52.

- Laufs, S., Burgeth, G., Duttlinger, W., Kurtenbach, R., Maban, M., Thomas, C., & Kleffmann, J. (2010). *Conversion of nitrogen oxides on commercial photocatalytic dispersion paints*. *Atmospheric Environment*, 44(19), 2341-2349.
- Li, L., Shen, Q., Cheng, J., & Hao, Z. (2010). *Catalytic oxidation of NO over TiO₂ supported platinum clusters I. Preparation, characterization and catalytic properties*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 93, 259-266.
- Li, L., Shen, Q., Cheng, J., & Hao, Z. (2010). *Catalytic oxidation of NO over TiO₂ supported platinum clusters. II: Mechanism study by in situ FTIR spectra*. *Catalysis Today*, 158, 361-369.
- Li, Z., & Sumathy, K. (2001). *Experimental studies on a solar powered air conditioning system with partitioned hot water storage tank*. *Solar Energy*, 71(5), 285-297.
- Lin, J.-T., McElroy, M., & Boersma, K. (2010). *Constraint of anthropogenic NO_x emissions in China from different sectors: a new methodology using multiple satellite retrievals*. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, 63-78.
- Luo, Y., & Ollis, D. (1996). *Heterogeneous photocatalytic oxidation of trichloroethylene and toluene mixtures in air: kinetic promotion and inhibition, time-dependent catalyst activity*. *Journal of Catalysis*, 163:1, 1-11.
- Maicu, M. (2010). *Estudio de la actividad fotocatalítica de sistemas basados en TiO₂, sulfatado y no sulfatado, y modificado con Pt, Au y Pd*.
- Maira, A., Yeung, K., Soria, J., Coronado, J., Belver, C., Lee, C., & Augugliaro, V. (2001). *Gas-phase photo-oxidation of toluene using nanometer-size TiO₂ catalysts*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 29(4), 327-336.
- Manahan, S. (2007). *Introducción a la química ambiental*. Reverté, S.A.
- Martínez Ataz, E., & Díaz de Mera Morales, Y. (2004). *Contaminación atmosférica*. Cuenca: Ediciones de la Universidad de Castilla-La Mancha.
- Martinez, T., Bertron, A., Ringot, E., & Escadeillas, G. (2011). *Degradation of NO using photocatalytic coatings applied to different substrates*. *Building and Environment*, 46(9), 1808-1816.
- Matsuda, S., Hatano, H., & Tsutsumi, A. (2001). *Ultrafine particle fluidization and its application to photocatalytic NO_x treatment*. *Chemical Engineering Journal*, 82(1-3), 183-188.
- Miah, D., Masuma, F., & Koike, M. (2010). *Global observation of EKC hypothesis for CO₂, SO_x and NO_x emission: A policy understanding for climate change mitigation in Bangladesh*. *Energy Policy*, 38(8), 4643-4651.
- Mills, A., & Elouali, S. (2015). *The nitric oxide ISO photocatalytic reactor system: Measurement of NO_x removal activity and capacity*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 305, 29-36.

- Mills, A., Hill, C., & Robertson, P. (2012). *Overview of the current ISO tests for photocatalytic materials*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 237, 7-23.
- Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente. *Evaluación de la Calidad del Aire en España 2015*. Gobierno de España.
- Mo, J., Zhang, Y., Xu, Q., Lamson, J., & Zhao, R. (2009). *Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review*. *Atmospheric Environment*, 43(14), 2229-2246.
- Muzio, L., & Quartucy, G. (1997). *Implementing NO_x control: Research to application*. *Progress in Energy and Combustion Science*, 23(3), 233-266.
- Nakamura, I., Negishi, N., Kutsuna, S., Ihara, T., Sugihara, S., & Takeuchi, K. (2000). *Role of oxygen vacancy in the plasma-treated TiO₂ photocatalyst with visible light activity for NO removal*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 161(1-2), 205-212.
- Nevers, N. (2000). *Air Pollution Control Engineering* (2^a ed.). Mc-Graw Hill.
- Nimmo, W., Patsias, A., Hampartsoumian, E., Gibbs, B., Fairweather, M., & Williams, P. (2004). *Calcium magnesium acetate and urea advanced reburning for NO control with simultaneous SO₂ reduction*. *Fuel*, 83(9), 1143-1150.
- Nishijima, K., Ohtani, B., Yan, X., Kamai, T., Chiyoya, T., Tsubota, T., & Ohno, T. (2007). *Incident light dependence for photocatalytic degradation of acetaldehyde and acetic acid on S-doped and N-doped TiO₂ photocatalysts*. *Chemical Physics*, 339, 64-72.
- Normann, F., Andersson, K., Leckner, B., & Johnsson, F. (2009). *Emission control of nitrogen oxides in the oxy-fuel process*. *Progress in Energy and Combustion Science*, 35(5), 385-397.
- Obee, T., & Hay, S. (1997). *Effects of Moisture and Temperature on the Photooxidation of Ethylene on Titania*. *Environmental Science & Technology*, 31(7), 2034-2038.
- Ohko, Y., Nakamura, Y., Negishi, N., Matsuzawa, S., & Takeuchi, K. (2009). *Photocatalytic oxidation of nitrogen monoxide using TiO₂ thin films under continuous UV light illumination*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 205, 28-33.
- Orozco Barrenetxea, C. (2003). *Contaminación ambiental: una visión desde la química*. Madrid: Thompson-Paraninfo.
- Paschoalino, M., Kiwi, J., & Jardim, W. (2006). *Gas-phase photocatalytic decontamination using polymer supported TiO₂*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 68(1-2), 68-73.
- Paz, Y. (2010). *Application of TiO₂ photocatalysis for air treatment: Patents' overview*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99, 448-460.

- Pelaez, M., Nolan, N., Pillai, S., Seery, M., Falaras, P., Kontos, A., & Dionysiou, D. (2012). *A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications*. Applied Catalysis B: Environmental, 125, 331-349.
- Perspectivas del medio ambiente mundial (GEO4)* (2007). Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente.
- Pichat, P., Herrmann, J.M., Courbon, H., Disdier, J., & Mozzanega, M.N. (1982). *Photocatalytic oxidation of various compounds over TiO₂ and other semiconductor oxides; Mechanistic considerations*. Canadian Journal of Chemical Engineering, 60, 27-32.
- Pope, C., & Dockery, D. (2006). *Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect*. Journal of the Air & Waste Management Association, 56, 709-742.
- Prieto-Mahaney, O.O., Murakami, N., Abe, R., & Ohtani, B. (2009). *Correlation between Photocatalytic Activities and Structural and Physical Properties of Titanium(IV) Oxide Powders*. Chemistry Letters, 38(3), 238-239.
- Răileanu, M., Crișan, M., Ianculescu, A., Crișan, D., Drăgan, N., Osiceanu, P., & Nițoi, I. (2013). *The Influence of Ni Dopant on the Structure and Photocatalytic Properties of Sol-Gel TiO₂ Nanopowders*. Water, Air, & Soil Pollution, 224, 1773-1782.
- Robert, D. (2007). *Photosensitization of TiO₂ by M_xO_y and M_xS_y nanoparticles for heterogeneous photocatalysis applications*. Catalysis Today, 122(1-2), 20-26.
- Roy, S., Hegde, M., & Madras, G. (2009). *Catalysis for NO_x abatement*. Applied Energy, 86, 2283-2297.
- Sánchez, B. C., Peral, J., & Litter, M. (2001). *Purificación de gases por fotocatalisis heterogénea*. En M. Blesa, Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea (págs. 29-50). Buenos Aires: CYTED VIII-G.
- Sclafani, A., & Herrmann, J. (1996). *Comparison of the Photoelectronic and Photocatalytic Activities of Various Anatase and Rutile Forms of Titania in Pure Liquid Organic Phases and in Aqueous Solutions*. Journal of Physical Chemistry, 100(32), 13655-13661.
- Shelimov, B., Tolkachev, N., Tkachenko, O., Baeva, G., Klementiev, K., Stakheev, A., & Kazansky, V. (2008). *Enhancement effect of TiO₂ dispersion over alumina on the photocatalytic removal of NO_x admixtures from O₂-N₂ flow*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 195(1), 81-88.
- Sheng, Z., Wu, Z., Liu, Y., & Wang, H. (2008). *Gas-phase photocatalytic oxidation of NO over palladium modified TiO₂ catalysts*. Catalysis Communications, 9(9), 1941-1944.
- Signoretto, M., Ghedini, E., Trevisan, V., Bianchi, C., Ongaro, M., & Cruciani, G. (2010). *TiO₂-MCM-41 for the photocatalytic abatement of NO_x in gas phase*. Applied Catalysis B: Environmental, 95(1-2), 130-136.

- Singh, S., Elumalai, S., & Pal, A. (2016). *Rain pH estimation based on the particulate matter pollutants and wet deposition study*. *Science of The Total Environment*, 563-564, 293-301.
- Skalska, K., Miller, J. S., & Ledakowicz, S. (2010). *Trends in NO_x abatement: A review*. *Science of the Total Environment*, 408, 3976–3989.
- Spadavecchia, F., Cappelletti, G., Ardizzone, S., Bianchi, C., Cappelli, S. O., Scardi, P., & Fermo, P. (2010). *Solar photoactivity of nano-N-TiO₂ from tertiary amine: role of defects and paramagnetic species*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 96(3-4), 314-322.
- Staub de Melo, J.V., & Trichês, G. (2012). *Evaluation of the influence of environmental conditions on the efficiency of photocatalytic coatings in the degradation of nitrogen oxides (NO_x)*. *Building and Environment*, 49, 117-123.
- Toftegaard, M., Brix, J., Jensen, P., & Glarborga, A. D. (2010). *Oxy-fuel combustion of solid fuels*. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36(5), 581-625.
- Toma, F., Bertrand, G., Chwa, S., Klein, D., Liao, H., Meunier, C., & Coddet, C. (2006). *Microstructure and photocatalytic properties of nanostructured TiO₂ and TiO₂-Al coatings elaborated by HVOF spraying for the nitrogen oxides removal*. *Materials Science and Engineering: A*, 417(1-2), 56-62.
- Toma, F., Bertrand, G., Chwa, S., Meunier, C., Klein, D., & Coddet, C. (2006). *Comparative study on the photocatalytic decomposition of nitrogen oxides using TiO₂ coatings prepared by conventional plasma spraying and suspension plasma spraying*. *Surface & Coatings Technology*, 200, 5855-5862.
- Toma, F., Bertrand, G., Klein, D., & Coddet, C. (2004). *Photocatalytic removal of nitrogen oxides via titanium dioxide*. *Environmental Chemistry Letters*, 2(3), 117-121.
- Toma, F., Bertrand, G., Klein, D., Meunier, C., & Begin, S. (2008). *Development of Photocatalytic Active TiO₂ Surfaces by Thermal Spraying of Nanopowders*. *Journal of Nanomaterials*, 2008, 1-8.
- Toma, F., Guessasma, S., Klein, D., Montavon, G., Bertrand, G., & Coddet, C. (2004). *Neural computation to predict TiO₂ photocatalytic efficiency for nitrogen oxides removal*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 165(1-3), 91-96.
- Toma, F., Sokolov, D., Bertrand, G., Klein, D., Coddet, C., & Meunier, C. (2006). *Comparison of the photocatalytic behavior of TiO₂ coatings elaborated by different thermal spraying processes*. *Journal of Thermal Spray Technology*, 15(4), 576-581.
- Toro, C., Jobsona, B., Haselbach, L., Shen, S., & Chung, S. (2016). *Photoactive roadways: Determination of CO, NO and VOC uptake coefficients and photolabile side product yields on TiO₂ treated asphalt and concrete*. *Atmospheric Environment*, 139, 37-45.

- Tseng, Y.H., & Kuo, C.H. (2011). *Photocatalytic degradation of dye and NO_x using visible-light-responsive carbon-containing TiO₂*. *Catalysis Today*, 174(1), 114-120.
- Tseng, Y.H., Kuo, C.-S., Li, Y.Y., Chou, P.-W., Cheng, C.-L., & Wong, M.S. (2006). *Visible-light-responsive nano-TiO₂ with mixed crystal lattice and its photocatalytic activity*. *Nanotechnology*, 17, 2490-2497.
- Twesme, T., Tompkins, D., Anderson, M., & Root, T. (2006). *Photocatalytic oxidation of low molecular weight alkanes: Observations with ZrO₂-TiO₂ supported thin films*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 64(3-4), 153-160.
- Verbruggen, S. (2015). *Review: TiO₂ photocatalysis for the degradation of pollutants in gas phase: From morphological design to plasmonic enhancement*. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 24, 64-82.
- Vian Ortuño, A. (1994). *Introducción a la química industrial*. Reverté.
- Wang, D., Leng, Z., Hüben, M., Oeser, M., & Steinauer, B. (2016). *Photocatalytic pavements with epoxy-bonded TiO₂-containing spreading material*. *Construction and Building Materials*, 107, 44-51.
- Wang, H., Wu, Z., Zhao, W., & Guan, B. (2007). *Photocatalytic oxidation of nitrogen oxides using TiO₂ loading on woven glass fabric*. *Chemosphere*, 66, 185-190.
- Wang, X., & Mauzerall, D. (2004). *Characterizing distributions of surface ozone and its impact on grain production in China, Japan and South Korea: 1990 and 2020*. *Atmospheric Environment*, 38(26), 4383-4402.
- Watt, A., Magrini, K., Carlson, L., Wolfrum, E., Larson, S., Roth, C., & Glatzmaier, G. (1999). *Pilot-Scale Demonstration of an Innovative Treatment for Vapor Emissions*. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 49(11).
- Wei, F., Ni, L., & Cui, P. (2008). *Preparation and characterization of N-S-codoped TiO₂ photocatalyst and its photocatalytic activity*. *Journal of Hazardous Materials*, 156(1-3), 135-140.
- Wu, Z., Sheng, Z., Liu, Y., Wang, H., & Mo, J. (2011). *Deactivation mechanism of PtOx/TiO₂ photocatalyst towards the oxidation of NO in gas phase*. *Journal of Hazardous Materials*, 185, 1053-1058.
- Wu, Z., Sheng, Z., Liu, Y., Wang, H., Tang, N., & Wang, J. (2009). *Characterization and activity of Pd-modified TiO₂ catalysts for photocatalytic oxidation of NO in gas phase*. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2-3), 542-548.
- Wu, Z., Sheng, Z., Wang, H., & Liu, Y. (2009). *Relationship between Pd oxidation states on TiO₂ and the photocatalytic oxidation behaviors of nitric oxide*. *Chemosphere*, 77, 264-268.
- Xin, B., Wang, P., Ding, D., Liu, J., Ren, Z., & Fu, H. (2008). *Effect of surface species on Cu-TiO₂ photocatalytic activity*. *Applied Surface Science*, 254(9), 2569-2574.

- Yin, S., Aita, Y., Komatsu, M., Wang, J., Tanga, Q., & Sato, T. (2005). *Synthesis of excellent visible-light responsive TiO_2-xN_y photocatalyst by a homogeneous precipitation-solvothermal process*. *Journal of Materials Chemistry*, 15, 674-682.
- Yin, S., Liu, B., Zhang, P., Morikawa, T., Yamanaka, K., & Sato, T. (2008). *Photocatalytic Oxidation of NO_x under Visible LED Light Irradiation over Nitrogen-Doped Titania Particles with Iron or Platinum Loading*. *Journal of Physical Chemistry C*, 32, 12425-12431.
- Yin, S., Yamaki, H., Komatsu, M., Zhang, Q., Wang, J., Tang, Q., & Sato, T. (2005). *Synthesis of visible-light reactive TiO_2-xN_y photocatalyst by mechanochemical doping*. *Solid State Sciences*, 7(12), 1479-1485.
- Yu, Q., & Brouwers, H. (2009). *Indoor air purification using heterogeneous photocatalytic oxidation. Part I: Experimental study*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 92(3-4), 454-461.
- Yu, Q., Ballari, M., & Brouwers, H. (2010). *Indoor air purification using heterogeneous photocatalytic oxidation. Part II: Kinetic study*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(1-2), 58-65.
- Yue, X., Jiang, S., Ni, L., Wang, R., Qiu, S., & Zhang, Z. (2014). *The highly efficient photocatalysts of Co/TiO_2 : Photogenerated charge-transfer properties and their applications in photocatalysis*. *Chemical Physics Letters*, 625, 111-116.
- Zhao, J., & Yang, X. (2003). *Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review*. *Building and Environment*, 38(5), 645-654.
- Zhong, J., Lu, Y., Jiang, W., Meng, Q., He, X., Li, J., & Chen, Y. (2009). *Characterization and photocatalytic property of Pd/TiO_2 with the oxidation of gaseous benzene*. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2-3), 1632-1635.
- Zhu, W., Xiao, S., Zhang, D., Liu, P., Zhou, H., Dai, W., & Li, H. (2015). *Highly Efficient and Stable Au/CeO_2-TiO_2 Photocatalyst for Nitric Oxide Abatement: Potential Application in Flue Gas Treatment*. *Langmuir*, 31(39), 10822-10830.
- Zielińska-Jurek, A., & Zaleska, A. (2014). *Ag/Pt -modified TiO_2 nanoparticles for toluene photooxidation in the gas phase*. *Catalysis Today*, 230, 104-111.

Capítulo 2

Objetivos generales

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS GENERALES

2.1 OBJETIVOS GENERALES

En la *Introducción* de esta *Tesis Doctoral* se ha puesto de manifiesto la importancia del tratamiento de los NO_x para reducir y/o eliminar estos compuestos de la atmósfera, ya que pueden provocar importantes deterioros del medio ambiente, así como afectar gravemente a la salud de los seres humanos. Por ello, a pesar de que existen medidas preventivas y correctoras, es necesario buscar nuevas estrategias. Entre ellas se sitúa la fotocatalisis heterogénea, la cual se muestra como una técnica altamente atractiva por su versatilidad de aplicación, así como por sus buenos resultados en su fase de investigación.

Teniendo en cuenta que, dentro del proceso de fotocatalisis heterogénea, el fotocatalizador presenta una alta relevancia para la obtención de eficiencias elevadas, es necesario analizar exhaustivamente su comportamiento dependiendo de las propiedades estructurales del mismo. Por ello, **el primer objetivo de esta *Tesis Doctoral* es la evaluación de algunos fotocatalizadores comerciales más utilizados, con propiedades estructurales diferentes, para la eliminación de NO_x** , determinando la influencia de algunos parámetros operaciones importantes (humedad, concentración inicial del contaminante, radiación incidente, tiempo de desactivación) en cada uno de ellos. Este estudio ha sido ampliamente desarrollado **en el *Capítulo 3***. Este análisis ha permitido seleccionar un fotocatalizador comercial adecuado para su posible aplicación posterior a diferentes materiales según diferentes condiciones ambientales.

Por otro lado, se conoce que la presencia de metales en la superficie del TiO_2 puede mejorar la eficiencia fotocatalítica de los catalizadores. Teniendo en cuenta lo anterior, tras los resultados obtenidos de los fotocatalizadores comerciales en el rango del Vis y con la intención de aplicar estos materiales con radiación solar, **el *Capítulo 4* tiene como objeto la incorporación de partículas metálicas al fotocatalizador comercial P25 para mejorar su fotoactividad en el Vis**. Se ha comparado el mejor fotocatalizador modificado con algunos materiales fotocatalíticos ya comercializados.

Sin embargo, uno de los principales hándicaps de esta técnica es su aplicación a escala industrial. A pesar de que se están comercializando algunos materiales nuevos con la propiedad añadida de poder descontaminar, la comunidad científica sigue investigando en la producción de nuevos materiales que permitan reducir la concentración de gases

peligrosos en la atmósfera. Siguiendo con el objetivo de buscar un material óptimo con propiedades fotocatalíticas que pueda posteriormente ser aplicado, **el Capítulo 5 tiene por objeto incorporar fotocatalizadores comerciales a diferentes materiales, ya sea morteros o filtros de alúminas, los cuales puedan ser posteriormente aplicados para descontaminar zonas con alta concentración de NO_x**. Desde la comunidad científica se espera poder combinar diferentes materiales fotocatalíticos para que, en conjunto, se consiga reducir la concentración de estos gases en la atmósfera. A pesar de que en esta *Tesis Doctoral* sólo se va a estudiar la incorporación del fotocatalizador a dos materiales, este podría incorporarse a otros materiales en el futuro con el objetivo de mejorar los ya comercializados.

Capítulo 3

Estudio comparativo de catalizadores en la oxidación fotocatalítica de NO_x

CAPÍTULO 3: ESTUDIO COMPARATIVO DE CATALIZADORES EN LA OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE NO_x

3.1 INTRODUCCIÓN

Tal y como se ha descrito en el *Capítulo 1* de esta *Tesis Doctoral*, la importancia de reducir la concentración de NO_x en la atmósfera es trascendental. Aunque se están aplicando medidas para disminuir las emisiones de estos gases, es necesario centrarse en la búsqueda de tratamientos efectivos para reducir la concentración de estos contaminantes de la atmósfera una vez que se han formado (*Lasek & Yi-Hui Yu, 2013; Skalska, Miller, & Ledakowicz, 2010; Roy, Hegde, & Madras, 2009*). Uno de esos nuevos tratamientos es la fotocatalisis heterogénea que, de forma general, se define como un proceso oxidativo que tiene por objeto oxidar NO_x hasta especies iónicas no perjudiciales para el medio ambiente (*Carp, Huisman, & Reller, 2004*).

La importancia del fotocatalizador dentro del proceso de fotocatalisis heterogénea es fundamental, ya que cada fotocatalizador se comporta de forma diferente según sus propiedades (estructurales, morfológicas, texturales, ópticas) (*Paz, 2010*). La eficiencia del proceso también depende de cada contaminante, por lo que escoger el fotocatalizador más adecuado para eliminar NO_x es primordial para el desarrollo de esta técnica a escala industrial.

Actualmente hay numerosas publicaciones que hacen referencia a la eliminación de NO_x por fotocatalisis heterogénea, centrándose la mayoría en la mejora del fotocatalizador y en la influencia de las condiciones ambientales (tipo de radiación, intensidad de la radiación, composición del gas, flujo de aire) (*Lasek & Yi-Hui Yu, 2013*). Sin embargo, la mayor parte de las investigaciones se centran en el fotocatalizador comercial Aeroxide P25 (tomado generalmente como referencia), cuando existen otros catalizadores comerciales con diferentes características. A pesar de que los trabajos previos sobre la oxidación de NO_x ya han determinado ciertas características del fotocatalizador favorables para su eliminación en el medio ambiente (*Staub de Melo & Trichês, 2012; Ângelo, Andrade, Madeira, & Mendes, 2013*), no se ha efectuado una comparación exhaustiva del comportamiento de los diferentes fotocatalizadores comerciales más utilizados basados en TiO₂. Los estudios realizados hasta el momento comparan, como máximo, dos catalizadores. Se ha establecido que la fase anatasa es la

más activa para la disminución de la concentración de estos gases contaminantes (*Ángelo, Andrade, Madeira, & Mendes, 2013*) pero no se ha realizado un barrido de diferentes proporciones de anatasa/rutilo para dilucidar si la presencia de rutilo favorece o perjudica la oxidación. También se ha demostrado que la humedad no favorece el proceso de eliminación (*Hüsken, Hunger, & Brouwers, 2009; Martinez, Thomas, Bertron, Ringot, & Escadeillas, 2011*), aunque no se ha determinado la influencia de ésta para cada catalizador según sus características.

Por ello, este *Capítulo 3* tiene como objetivo principal la comparación entre diferentes catalizadores comerciales depositados en placas de vidrio frente a la oxidación fotocatalítica de NO_x. Este capítulo va a permitir un completo conocimiento de las características más adecuadas del fotocatalizador para eliminar NO_x, así como de las condiciones ambientales más favorables o desfavorables, lo cual es de elevada importancia para la posterior aplicación en materiales fotocatalíticos expuestos al medio ambiente.

3.2 OBJETIVOS

Los objetivos principales de este *Capítulo 3* son:

- Caracterizar los catalizadores comerciales empleados y sus depósitos sobre placas de vidrio borosilicato.
- Estudiar el efecto de las características de los catalizadores comerciales frente a la oxidación de NO_x.
- Estudio de catalizadores ECT con diferentes proporciones anatasa/rutilo para determinar el efecto de dicha proporción en la oxidación de NO_x.
- Determinar la influencia de la humedad en la oxidación de NO_x utilizando diferentes catalizadores comerciales.
- Examinar el efecto de la concentración inicial de NO con diferentes catalizadores comerciales.
- Estudiar la reutilización de los catalizadores.
- Analizar el comportamiento de los catalizadores comerciales tras un largo tiempo de exposición a la radiación.
- Estudiar el comportamiento de los catalizadores comerciales en el rango de radiación Vis (400-800 nm), parte de la radiación más abundante en el espectro solar.
- Comprobar el balance de materia del proceso para determinar si la cantidad de NO_x que se transforma lo hace para formar nitratos y/o nitritos.

3.3 METODOLOGIA

3.3.1 Preparación de los soportes de vidrio

Los depósitos se han preparado sobre placas de vidrio borosilicato. Es uno de los soportes más utilizados debido a su bajo costo y a su transparencia a la radiación Vis y UV (*Candal, y otros, 2001*).

Antes de utilizar estas placas, se lavan para evitar cualquier tipo de impureza que pueda afectar al depósito que se realizará posteriormente. Para lavar las placas se colocan en un vaso con agua y jabón y se someten a un proceso de ultrasonido a 40°C durante 30 minutos con un equipo de ultrasonido (Ultrasons H-D Selecta). Seguidamente, se enjuagan, se lavan con agua desionizada mediante 3 procesos de ultrasonido de 15 minutos y, por último, se secan a 105°C.

3.3.2 Preparación de los depósitos de catalizador

Para la deposición de los catalizadores se ha empleado la técnica por inmersión (dip-coating) (*Candal, y otros, 2001*). El resto de técnicas que también podrían aplicarse para la realización del depósito en fase líquida son: spin-coating, spray-coating y el recubrimiento por centrifugación (*Candal, y otros, 2001*). Sin embargo, se ha escogido la primera por la sencillez del método y su bajo coste.

La técnica de dip-coating o recubrimiento por inmersión se ha llevado a cabo sumergiendo el sustrato en suspensiones del catalizador (TiO_2 suspendido en metanol con una concentración de $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), se mantuvo sumergido durante un tiempo determinado y luego se extrajo a velocidad controlada (*Candal, y otros, 2001*). El control del tiempo de contacto es importante. En la *Figura 3.1* se muestran los pasos que se producen cuando se realiza el proceso. El equipo utilizado para realizar estos depósitos es un KSV-DC Dip-Coater (KSV Instruments) (*Figura 3.2*). Específicamente se han aplicado las siguientes condiciones de operación para realizar los depósitos:

- Velocidad de descenso: $500 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$
- Velocidad de ascenso: $110 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$
- Tiempo de permanencia en inmersión: 20 s
- Tiempo entre ciclos o tiempo de secado: 120 s

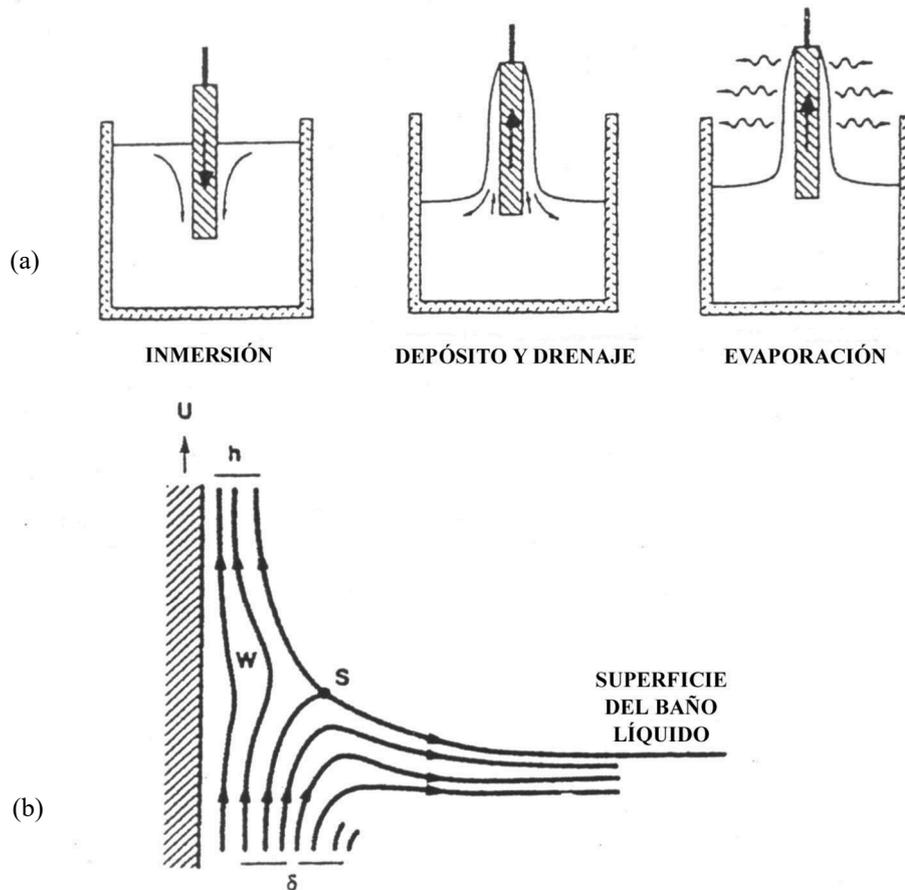


Figura 3.1: (a) Etapas del proceso de dip-coating, (b) Corrientes del líquido durante la extracción del sustrato (Candal, y otros, 2001).

La adherencia del material sobre el vidrio soporte no es objeto de estudio en esta *Tesis Doctoral*, ya que el objetivo principal es comparar la actividad fotocatalítica de diferentes fotocatalizadores. Sin embargo, en trabajos previos de este grupo de investigación se ha realizado un estudio exhaustivo al respecto (Espino Estévez, 2016). En este caso, lo único que se requiere es que el fotocatalizador soportado sea lo suficientemente resistente a las condiciones de operación. Por ello, ni siquiera se realiza un tratamiento térmico con el que se podría mejorar la adherencia después del proceso de deposición (Espino-Estévez M. R., y otros, 2015). Hay que destacar que lo único que se busca son las características más adecuadas para conseguir la mayor oxidación posible de los NO_x . El tratamiento térmico podría modificar los materiales, modificando su estructura cristalina e incluso su naturaleza por transferencia de iones sodio desde el vidrio al catalizador. Es sabido que la transferencia de elementos desde el vidrio podría causar un descenso de la actividad del fotocatalizador (Carp, Huisman, & Reller, 2004).



Figura 3.2: Dip-coater utilizado para la deposición de TiO_2 en el soporte de vidrio.

Experimentalmente, se pesa el catalizador correspondiente según la concentración de $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ y se suspende en metanol (Panreac Methanol for UV, IR, HPLC, ACS). Se ha utilizado el metanol como dispersante porque es más barato que el etanol y presenta una temperatura de ebullición más baja (Perry & Green, 2001). Estos dos aspectos lo harían más atractivo a la industria. Además de ello, como dispersante no tiene una gran diferencia con el etanol, mostrando una distribución de tamaño de agregados muy similar para un mismo catalizador (Espino-Estévez M. R., y otros, 2015). Seguidamente la suspensión se somete a un proceso de ultrasonido durante 15 minutos. Una vez lavadas las placas de vidrio, se sitúan en el dip-coater (posibilidad de 1 a 4 placas simultáneamente) y se programa la secuencia con las condiciones anteriormente mencionadas y con el número de ciclos deseados. Una vez terminado el proceso, se limpia con papel una de las caras de la placa junto con los laterales y se pesa. Por diferencia de pesada se obtiene el peso del depósito de catalizador. Si éste no es el deseado, se vuelve a repetir el proceso en el dip-coater hasta que el peso sea el adecuado. Una vez obtenido el depósito, se introduce en la estufa durante 2 horas a 105°C para evaporar todo el metanol residual. Seguidamente se deja enfriar, estando el depósito preparado para ser ensayado.

3.3.3 Síntesis de catalizador ECT para estudio de diferentes fases cristalinas

Para poder estudiar el efecto de las diferentes proporciones de fases cristalinas presentes en el TiO₂ (anatasa-rutilo) a la hora de oxidar NO_x, se ha sintetizado un catalizador, ya que los comerciales no ofrecen una gama amplia con diferentes proporciones anatasa-rutilo. Para ello se ha utilizado un catalizador sintetizado dentro del mismo grupo de investigación donde se desarrolla esta *Tesis Doctoral* que ha sido ampliamente utilizado para la eliminación de otros contaminantes, aunque en fase líquida (Araña, y otros, 2010; Ohko, Nakamura, Negishi, Matsuzawa, & Takeuchi, 2009; Espino-Estévez M., y otros, 2016).

Este catalizador es sintetizado según el método sol-gel. De forma breve: en primer lugar, se prepara una disolución formada por 40 mL de etanol (Ethanol absolute, 99.5% for synthesis, Panreac), 0.853 gramos de ácido cítrico (Citric acid anhydrous, PA-ACS, Panreac) y 15 mL de H₂O desionizada que se coloca en un balón que se mantiene en agitación durante la síntesis a 1500 rpm. Seguidamente se prepara la disolución que contiene el precursor del TiO₂ y que consiste en 17 mL de TBT (Titanium (IV) butoxide, Sigma Aldrich) y 40 mL de etanol. Esta disolución se añade lentamente (5 gotas cada 10 segundos) a la primera desde un embudo de goteo. En la *Figura 3.3* se muestra el montaje de esta primera etapa del método de síntesis. La suspensión resultante se mantiene en agitación durante 30 minutos. Tras esto, se cubre el balón con papel de aluminio y comienza el proceso de envejecimiento, el cual tiene una duración de 48 horas. A continuación, el catalizador se seca en una estufa durante 24 horas a 105°C. Después del tratamiento de envejecimiento y secado, se tamiza con un tamiz de 63 µm de luz de malla. Posteriormente se calcina a las diferentes temperaturas para conseguir las diferentes proporciones anatasa-rutilo (3 horas y 30 minutos de calcinación): 550, 600, 650, 700, 710, 720, 730, 740, 750, 760, 770, 780, 790, 800, 820, 850 y 900°C. La rampa de calentamiento usada es de 2.07°C/min.



Figura 3.3: Montaje para la síntesis del catalizador ECT (Portillo Carrizo, 2013).

3.3.4 Ensayos de fotoactividad

Los estudios de fotoactividad se han llevado a cabo según el esquema del sistema que se muestra en la *Figura 3.4*, el cual sigue algunas de las instrucciones de la Norma UNE-ISO 22197-1 (*ISO 22197-1:2007*). La concentración deseada de NO_x se ha obtenido a partir de la dilución con aire de una botella de 100 ppm de NO (Air Liquide) a través de controladores de flujo másico (BRONKHORST HI-TEC, modelo F-201CV-AGD-11-V). Tras la dilución en la cámara de mezcla, el gas se hace pasar por el reactor, produciéndose en ese momento el proceso fotocatalítico.

El flujo total de trabajo es de $1.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. Se han llevado a cabo ensayos de 1 hora, 5 horas y 24 horas de radiación, todos ellos precedidos por 30 min de adsorción en oscuridad.

La radiación ha sido suministrada con una lámpara OSRAM Ultra Vitalux 300W con una potencia de radiación de $10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ (ver espectro en la *Figura 3.5*). Para los ensayos con radiación Vis se ha interpuesto entre el reactor y la lámpara un filtro de corte SCHOTT en 420 nm. En la *Figura 3.6* se muestra el espectro de la lámpara OSRAM Ultra-Vitalux con este filtro. Se observa que los picos de emisión por debajo de 400 nm quedan anulados, aprovechándose únicamente la radiación de la zona del Vis.

El reactor de flujo continuo utilizado para realizar los ensayos de fotoactividad con placas de vidrio depositadas en esta *Tesis Doctoral* ha sido diseñado para tal efecto, mostrándose el mismo en la *Figura 3.7*. Las características principales de este reactor son las que se recogen en la *Tabla 3.1*. El reactor permite introducir placas de 10 cm·5 cm·0.3 cm de espesor, dejando un espacio libre de 0.5 cm por el que fluyen los gases (condiciones requeridas por la norma UNE correspondiente). El volumen efectivo dentro del reactor es de $26 \cdot 10^{-3}$ L y el régimen del gas es turbulento (obtenido por el cálculo del n° de Reynolds). El tiempo de residencia es de 1.29 segundos. Las entradas y salidas al reactor se dividen en tres para asegurar el flujo de gas sobre toda la superficie del material activo. En la *Figura 3.7b* se muestra un esquema con la dirección de flujo del gas dentro del reactor.

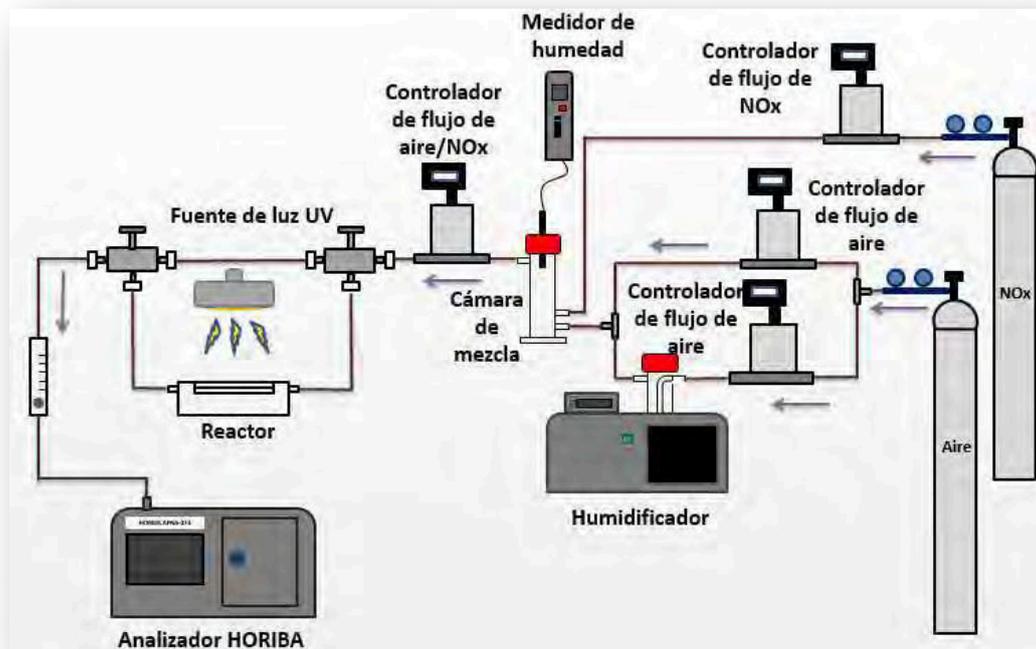


Figura 3.4: Esquema del sistema para los estudios de fotoactividad de NO_x.

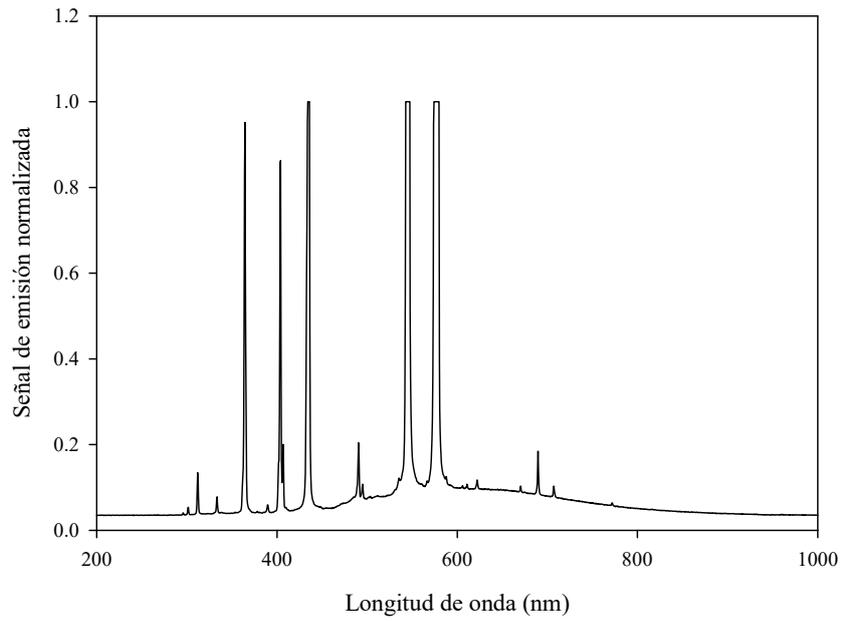


Figura 3.5: Espectro de emisión normalizado de la lámpara OSRAM UltraVitalux-300W.

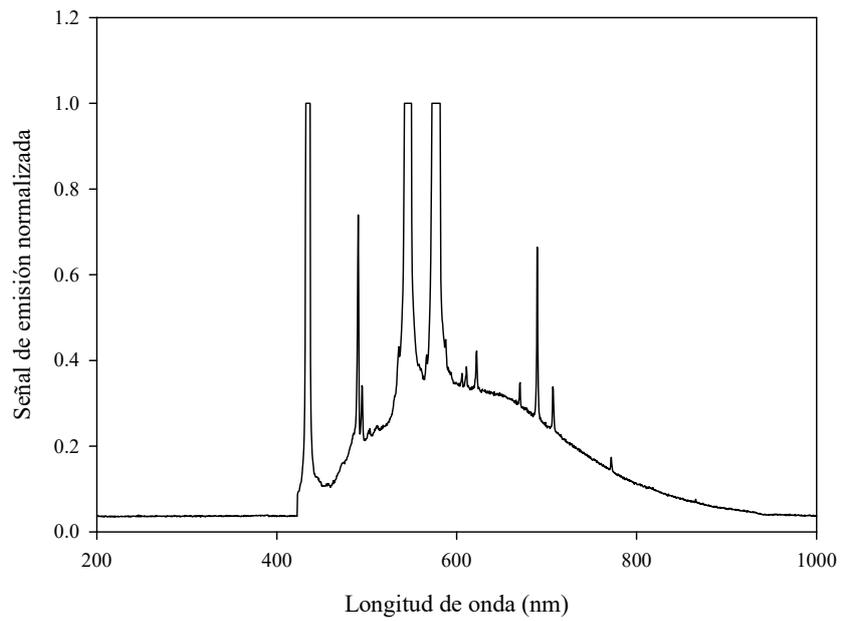


Figura 3.6: Espectro de emisión normalizado de la lámpara OSRAM UltraVitalux-300W con filtro de corte de 420 nm.

Tabla 3.1: Características del reactor para placas de vidrio borosilicato.

Características	Reactor para placas de borosilicato
Dimensiones del depósito (cm)	10 · 5 · 0.3
Volumen efectivo del gas (L)	25 · 10 ⁻³
Tiempo de residencia (segundos)	1.25
Régimen del gas	Turbulento

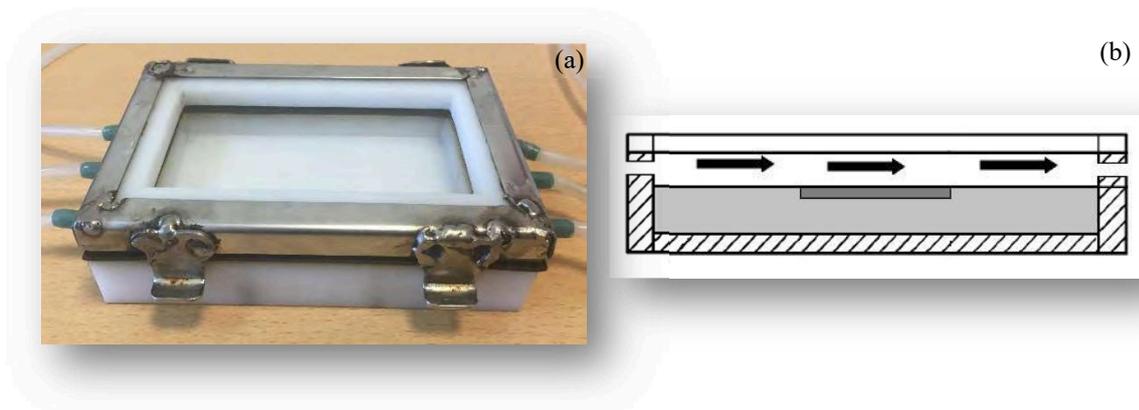


Figura 3.7: Reactor para placas de borosilicato (a), Dirección de flujo del reactor para placas de borosilicato (b).

La cuantificación de NO_x se ha realizado con un analizador HORIBA, modelo APNA-370 N/S. El detector utilizado (Figura 3.8) se basa en la quimioluminiscencia (Skoog, Holler, & Nieman, 2003). Se hace reaccionar en fase gas al NO con el O₃ de tal manera que se genera NO₂^{*} y O₂ (Ecuación 3.1). El NO₂^{*} retorna muy rápidamente al estado fundamental produciendo radiación en el rango del rojo y del infrarrojo del espectro (Ecuación 3.2).



Como el O₃ es generado en exceso por un generador de O₃, la radiación emitida suministra los cambios en la concentración de NO. La radiación generada por la reacción es detectada por un tubo fotomultiplicador cuya salida se conecta al software. Por otra parte, el NO₂ se detecta incorporando una etapa de reducción química para la corriente de

entrada, determinándose la concentración de ambos óxidos de nitrógeno por diferencia de las señales emitidas por un flujo reducido y otro sin reducir. La adquisición de datos se ha realizado a través de un ordenador con el Software HORIBA, OVIS-370PC.

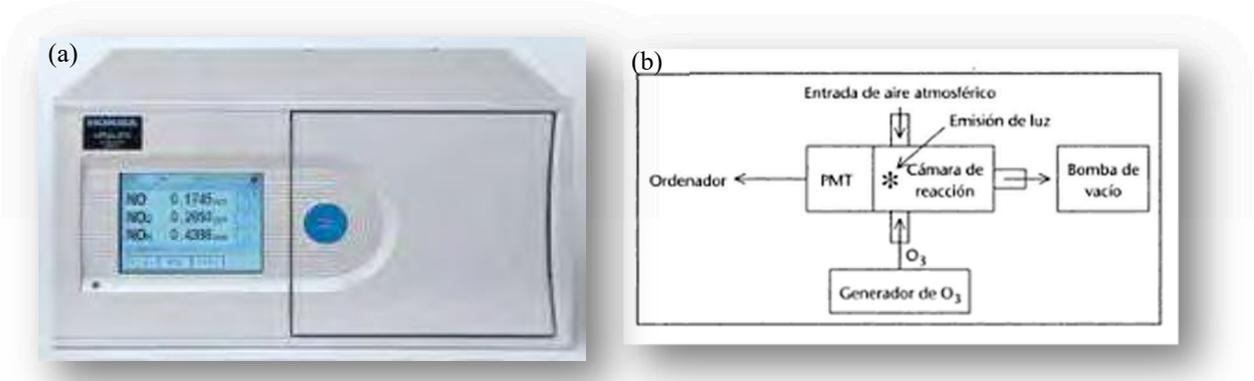


Figura 3.8: Quimioluminómetro HORIBA APNA-370 N/S (a) y su esquema de funcionamiento (b).

Los resultados se han expresado como porcentajes de $[NO]_{eliminado}$, $[NO_2]_{generado}$ y $[NO_x]_{eliminado}$ según las ecuaciones siguientes:

$$NO_{eliminado} \% = \int_{t_0}^t \frac{[NO]_{in} - [NO]_{out}}{[NO]_{in}} dt \cdot 100 \quad (3.3)$$

$$NO_2_{generado} \% = \int_{t_0}^t \frac{[NO_2]_{out} - [NO_2]_{in}}{[NO]_{in}} dt \cdot 100 \quad (3.4)$$

$$NO_x_{eliminado} \% = \int_{t_0}^t \frac{([NO]_{in} + [NO_2]_{in}) - ([NO]_{out} + [NO_2]_{out})}{[NO]_{in}} dt \cdot 100 \quad (3.5)$$

donde $[NO]_{in}$ es la concentración de NO tras los 30 min de adsorción y $[NO]_{out}$, $[NO_2]_{out}$ son las concentraciones finales tras la radiación. Cuando los tiempos de exposición son distintos, la comparación se realiza en μmol de $NO_{eliminado}$, $NO_2_{generado}$ y $NO_x_{eliminado}$.

Parte fijas diferentes grados de humedad, parte del flujo de aire pasa por un recipiente con agua, estando el sistema termostático a la temperatura adecuada, utilizando un frigotermostato FRIGITERM (Selecta). Se ha utilizado la sonda de

humedad Rotronic Hygropalm para llevar el control de la humedad en cada instante del proceso.

Una vez finalizado el ensayo y con objeto de determinar la concentración de nitratos/nitritos generados, las placas se han sometido a un lavado con 100 mL de agua desionizada durante 1 hora. El agua de lavado se ha analizado con un cromatógrafo iónico DIONEX (*Figura 3.9*) compuesto de 4 módulos. La bomba GP50 Gradient Pump, el detector de conductividad ED50 Electrochemical Detector, la cámara termostatazada para la columna LC25 Chromatography Over y el automuestreador AS40 Automated Sampled.

La cromatografía iónica (*Douglas & James, 1994*) es una forma de cromatografía líquida que se basa en el principio de retención selectiva para separar los distintos iones en una disolución. La fase estacionaria consiste en resinas de intercambio iónico, es decir, matrices sólidas que contienen sitios activos con carga electrostática (positiva o negativa). Los cromatógrafos iónicos son capaces de medir las concentraciones de los principales aniones (fluoruro, cloruro, nitrato, nitrito, sulfato), así como los principales cationes (litio, sodio, amonio, potasio, calcio y magnesio). También pueden medirse las concentraciones de ácidos orgánicos.



Figura 3.9: Cromatógrafo iónico.

Los parámetros operacionales del análisis de los nitritos y nitratos medidos en los estudios de esta *Tesis Doctoral* se resumen en la *Tabla 3.2*.

Tabla 3.2: Parámetros operacionales para análisis de nitritos y nitratos.

Características analíticas	
Columna	Ion Pac ASI1-HC
Fase móvil	60 mM NaOH en agua desionizada
T° operación	30 °C
Flujo	1.5 mL·min ⁻¹
Volumen inyección	10 µL
Detección	Supresora de Conductividad ASRS-ULTRA

En la *Figura 3.10* se muestra el cromatograma típico con nitritos y nitratos analizados y sus respectivos tiempos de retención en el cromatógrafo iónico.

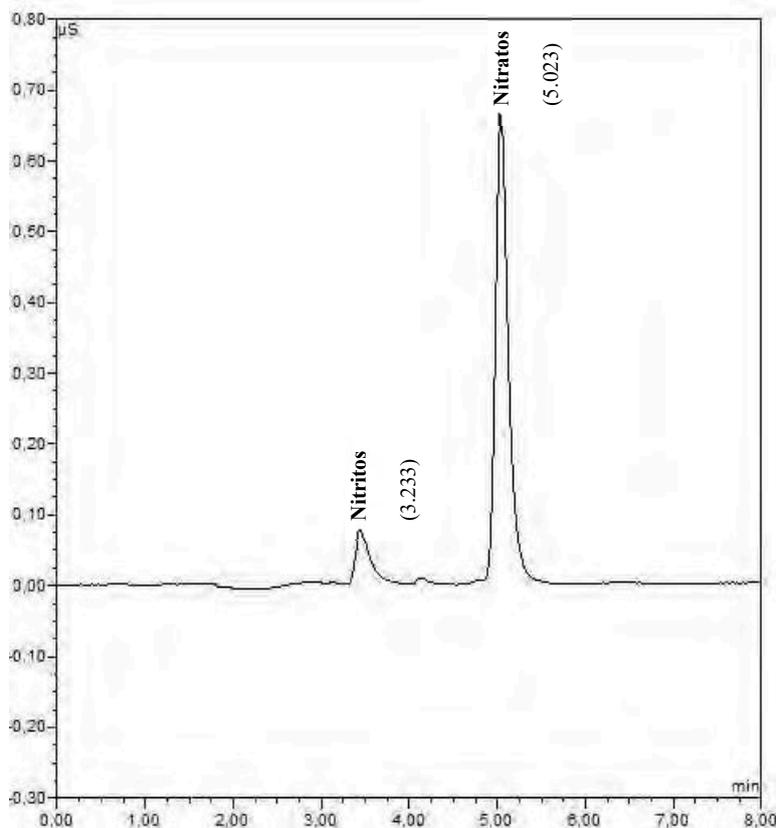


Figura 3.10: Cromatograma típico obtenido para una muestra que contiene nitritos y nitratos en el cromatógrafo iónico.

En la *Tabla 3.3* se muestran los datos referentes a los límites de detección y cuantificación obtenidos mediante el tratamiento de datos de calibración para las dos sustancias analizadas (*Skoog, Holler, & Nieman, 2003*).

Tabla 3.3: Coeficiente de regresión, LOD y LOQ para los distintos iones analizados mediante CI.

Anión	Coeficiente de regresión (R ²)	Límite de detección (LOD) (mg·L ⁻¹)	Límite de cuantificación (LOQ) (mg·L ⁻¹)
Nitrito	0.9991	0.54	1.71
Nitrato	0.9997	0.30	0.82

3.3.5 Caracterización de los catalizadores comerciales y sus depósitos

En esta sección se describen brevemente las técnicas de caracterización empleadas en la parte experimental de este *Capítulo 3*, así como las características de los equipos empleados y las condiciones de medida.

3.3.5.1 Medida de la superficie específica de los catalizadores (BET)

El objetivo de este parámetro es medir el área superficial de los fotocatalizadores. La determinación del área superficial BET (Brunauer – Emmett – Teller) (*S. Lowell, 1984*) de las muestras se ha realizado en un analizador Micromeritics ASAP 2010, sito en la Universidad de Sevilla (Departamento de Química Inorgánica). Los datos se han obtenido de la isoterma de adsorción–desorción de nitrógeno a la temperatura de ebullición del N₂ líquido (77.35 K). El área superficial BET fue calculada asumiendo una sección de cruce de 0.162 nm² para la molécula de nitrógeno. El cálculo de la distribución de tamaños de mesoporos se ha realizado aplicando el método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) (*Barrett, Joyner, & Halenda, 1951*) a la rama de desorción de las isotermas usando la ecuación de Halsey (*Halsey, 1948*). Las muestras, pesadas con exactitud, se desgasificaron previamente a las medidas a 150°C durante una hora bajo vacío en corriente de N₂ seco.

3.3.5.2 Difracción de Rayos X (DRX) en polvo

La caracterización estructural de los catalizadores se ha determinado por la técnica de difracción de rayos X en polvo. Así, se han identificado las fases cristalinas y los tamaños de cristalito. Los difractogramas han sido obtenidos en un difractómetro D8 Advance (Bruker) (*Figura 3.11*), empleando la radiación K_{α} del Cu ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) con filtro de Ni. En todos los casos los difractogramas se ha realizado haciendo un barrido de forma continua entre los ángulos 2θ 10° y 80° , con toma de datos cada 0.05° y con un tiempo de permanencia en cada ángulo de un segundo (*Imelik & Vedrine, 1994*). La identificación de las distintas fases cristalinas presentes en cada muestra se ha llevado a cabo mediante la base de datos Crystallography Open Database (COD). El tamaño de cristal de las muestras se ha estudiado gracias a que la anchura del pico a mitad de altura disminuye el aumentar el tamaño del cristal. Los picos se han ajustado a una función Voigt y se ha aplicado la ecuación de Scherrer:

$$L = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3.6)$$

donde β es el ancho del pico a media altura, λ la longitud de onda de la radiación de rayos X, 0.15418 nm , k es el factor de forma del cristal y θ es el ángulo de difracción.



Figura 3.11: Portamuestras del difractómetro Bruker D8 Advance.

3.3.5.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Para el estudio de las interacciones de las moléculas de NO y NO₂ con los diferentes catalizadores, así como el seguimiento de otras especies en la propia superficie del catalizador, se ha empleado un espectrofotómetro FT-IR marca Thermo modelo Nicolet iS10 (*Figura 3.12*), en la región de frecuencias comprendidas entre 1000 y 4000 cm⁻¹.

La aplicación más habitual de la espectroscopia de infrarrojo es de tipo cualitativo y permite la identificación de determinados grupos funcionales de una molécula para los que se observan bandas características en determinadas regiones del espectro. Este hecho permite, además, la utilización de esta técnica en el seguimiento de una reacción en la que se tiene lugar una transformación de grupos funcionales observables en infrarrojo (IR).

Normalmente se pueden recorrer intervalos de frecuencia entre 700 a 5000 cm⁻¹ que corresponden a energías de 8.4 a 50.21 kJ·mol⁻¹, aproximadamente. Esta cantidad de energía es suficiente para afectar las vibraciones de los enlaces (movimientos como alargamiento o flexión de los enlaces), pero es mucho menor que la energía necesaria para romperlos (*Hart, Craine, Hart, & Hadad, 2007*).



Figura 3.12: Equipo de FTIR.

3.3.5.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento capaz de ofrecer información procedente de la superficie de la muestra, especialmente su microtopografía. Su funcionamiento se basa en barrer un haz de electrones sobre un área del tamaño que se desee (según los aumentos) mientras en un monitor se visualiza la información que se haya seleccionado en función de los detectores disponibles (*Goldstein, y otros, 1992; Reimer, 1985; Newbury, Joy, Echlin, & Fiori, 1986*). Para las micrografías de los diferentes catalizadores, así como para la medida del grosor de capas y el análisis semicuantitativo, se ha empleado un microscopio Hitachi TM3030 equipado con un detector de energías dispersivas de rayos X (EDX) modelo QUANTAX 70, Bruker-AXS. Para estudiar las muestras a mayores aumentos se ha usado un microscopio Hitachi S-4800. Éstas últimas medidas fueron realizadas en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla. Las muestras en polvo fueron dispersadas en etanol por ultrasonidos y depositadas sobre una película de grafito.

3.3.5.5 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

Para el estudio de las muestras por microscopía electrónica de transmisión se ha utilizado un microscopio TEM 200 kV. El microscopio está equipado con una entrada en el receptáculo superior y un sistema de bombeo de iones que trabaja con un voltaje de aceleración de 200 kV y que tiene una resolución estructural nominal de 0.21 nm. La preparación de los polvos de fotocatalizador para la observación ha consistido en la dispersión en etanol por ultrasonido y su deposición sobre rejillas de cobre cubiertas por una película delgada de grafito que se deja secar a 323 K durante 5 minutos. Estas muestras han sido analizadas en el Servicio General de Apoyo a la Investigación (SEGAI) de la Universidad de La Laguna. Se observa principalmente la microestructura de las muestras a escala de algunas decenas de nanómetros (*Hirsch, Howie, Nicholson, Pashley, & Whelan, 1997; Edington, 1974; Buseck, Cowley, & Eyring, 1992*).

3.3.5.6 Espectroscopia UV/Vis por reflectancia difusa (DRS): energía de separación de bandas

Para la obtención de los espectros de reflectancia difusa se ha empleado un espectrofotómetro marca Varian modelo Cary 5 (*Figura 3.13*), equipado con una esfera integradora, la cual usa como material de referencia el teflón o politetrafluoroetileno (PTFE). El PTFE se considera una sustancia de referencia muy adecuada debido a su alta reflectancia para cualquier ángulo de incidencia de la radiación que le impacta. Mediante el modelo de Kubelka-Munk [$F(R_{\infty})$] se pueden determinar las medidas de reflectancia difusa, relacionando el porcentaje de reflectancia del material (R) con los coeficientes de absorción (α) y de dispersión (s) (*Kubelka & Munk, 1931; Mark, 1967; Weckhuysen & Schoonheydt, 1999*):

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2 \cdot R} = \frac{\alpha}{s} \quad (3.7)$$

Partiendo de los espectros de reflectancia difusa expresados por la función de Kubelka-Munk (*Wendlandt & Hecht, 1966; Kottim, 1969*), se ha determinado el ancho de la banda de energías prohibidas (band gap) de las muestras mediante el uso del método descrito por Tandon y Gupta para transmisiones indirectas (*Tandon & Gupta, 1970*), para lo cual se ha representado la función $(F(R) \cdot E)^{1/2}$ vs $E(h \cdot \nu)$. Finalmente, mediante la extrapolación de la porción lineal de esta función a ordenada nula, se ha obtenido una estimación del valor del band gap.



Figura 3.13: Espectrofotómetro UV/Vis con esfera integradora.

3.3.5.7 Análisis de adsorción/desorción de vapor de agua

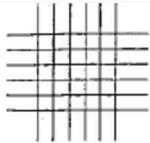
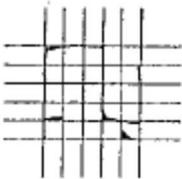
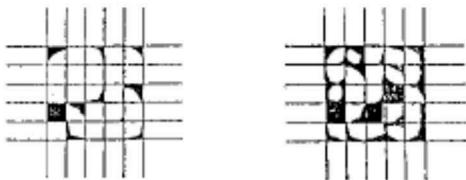
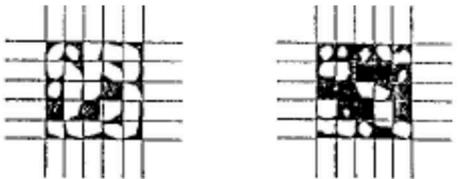
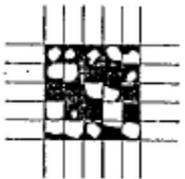
Para estudiar la capacidad de adsorción/desorción de vapor de agua de los fotocatalizadores comerciales se ha realizado un análisis termogravimétrico con el equipo TGA Q5000 V3.17 Build 265, con un módulo de humedad. Estos análisis fueron realizados en el Instituto de Química Avanzada de Cataluña (CSIC). Antes de realizarse los ensayos, los catalizadores fueron secados en estufa a $104\pm 2^\circ\text{C}$ durante 6 horas. Posteriormente se mantuvieron en un desecador con pentóxido de fósforo hasta su medida. El análisis DVS ha constado de las siguientes etapas:

- Acondicionado a 60°C , 0% HR, hasta peso constante (2 horas máximo).
- Bajada a 25°C y subida hasta 65% HR.
- Mantenimiento de las condiciones hasta peso constante (11 horas máximo).
- Desorción hasta 0% HR hasta peso constante (11 horas máximo).

3.3.5.8 Prueba de adhesión del depósito

Para caracterizar los depósitos con el fotocatalizador sobre las placas de vidrio borosilicato se realiza una prueba de adhesión siguiendo algunas directrices de la norma ASTM Standard D3359-09. Con esta adaptación al procedimiento se determina el grado de adherencia del fotocatalizador al soporte. Según los resultados obtenidos, la adherencia se clasifica según se resume en la *Tabla 3.4*.

Tabla 3.4: Clasificación de los resultados del test de adhesión.

Clasificación de los resultados del test de adhesión (Norma ASTM Standard D3359-09)		
Clasificación	Porcentaje de área eliminado	Área cubierta por depósito según el porcentaje de área eliminado
5B	0% Nada	
4B	Menos del 5%	
3B	5-15%	
2B	15-35%	
1B	35-65%	
0B	Mayor del 65%	

3.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El estudio comparativo con diferentes fotocatalizadores comerciales que se discute en este *Capítulo 3* tiene como principal objetivo determinar las características estructurales y condiciones ambientales más favorables para la oxidación de NO_x, así como seleccionar un catalizador como el más eficiente. Para ello, los diferentes fotocatalizadores comerciales utilizados son: Aeroxide TiO₂ P25 (P25), Aeroxide TiO₂ P90 (P90), Hombikat UV-100 (Hombikat), Kronos vlp7000 (Kronos), CristalACTIV PC105 (PC105), CristalACTIV PC500 (PC500), Kemira 650 (Kemira) y Anatasa Aldrich (Aldrich).

En primer lugar, se discutirá la caracterización de los diferentes fotocatalizadores en polvo y una vez depositados en las placas de borosilicato. Seguidamente se analizarán los resultados correspondientes a los ensayos de fotoactividad relativos a las diferentes masas de fotocatalizador depositados comparando también la actividad de cada uno de acuerdo a sus características. A continuación, se estudiarán algunas condiciones ambientales relevantes como: humedad, concentración inicial de NO, radiación UV-Vis y Vis; con el fin de conocer el comportamiento de cada fotocatalizador en cada una de ellas. Seguidamente se analizará el efecto de reutilizar el catalizador con sucesivos ensayos de fotoactividad, lo que es de vital importancia desde el punto de vista económico para la comercialización de estos productos.

3.4.1 Caracterización de los catalizadores comerciales

3.4.1.1 Caracterización en polvo

En la *Tabla 3.5* se muestra un resumen de las características fundamentales de los fotocatalizadores comerciales escogidos.

Tabla 3.5: Caracterización de los catalizadores comerciales empleados.

Catalizador	% Anatasa	Tamaño del cristal		Área superficial (m ² ·g ⁻¹)	Band gap (eV)	Volumen de poro (cm ³ ·g ⁻¹)
		Anatasa (nm)	Rutilo (nm)			
P25	82	23	33	48.60 ± 0.10	3.18	0.18
Aldrich	100	21	-	42.60 ± 0	3.17	0.27
P90	86	13	19	89.74 ± 0.10	3.27	0.38
PC105	100	18	-	79.20 ± 0.10	3.29	0.33
Hombikat	100	9	-	202 ± 1.00	3.26	0.34
Kronos	100	7	-	259 ± 2.00	3.24	0.39
PC500	100	7	-	358 ± 1.00	3.29	0.37
Kemira	-	-	68	10.50 ± 0.10	3.00	0.03

El fotocatalizador P25 junto con Aldrich son los que presentan una menor área superficial, aproximadamente 50 m²·g⁻¹, diferenciándose entre ellos en las fases cristalinas, teniendo P25 un 80% de anatasa y 20% de rutilo, mientras que Aldrich es 100% anatasa. P90 tiene la misma proporción anatasa/rutilo que P25, pero tiene una mayor área superficial, 90 m²·g⁻¹. Con área superficial similar se encuentra PC105, aunque al igual que Aldrich, sólo está compuesto por anatasa. Hombikat, Kronos y PC500 son los tres fotocatalizadores que más área superficial presentan, siendo todos, 100% anatasa. El único fotocatalizador que está formado por 100% rutilo es Kemira, el cual permitirá saber qué actividad fotocatalítica tiene esta fase cristalina a la hora de oxidar NO_x.

En cuanto al tamaño del cristal, Kemira es el que presenta un mayor tamaño de rutilo, mientras que Kronos y PC500 son los que tienen un menor tamaño de cristal de anatasa. P90 tiene tamaños de cristal que son aproximadamente la mitad de los que exhibe P25 tanto en fase anatasa como rutilo.

Los valores de band-gap de todos los catalizadores están dentro de los valores esperados para las fases anatasa y rutilo (Kordouli, y otros, 2015). El menor band-gap obtenido es, por tanto, para el catalizador Kemira 100% rutilo (Gerischer & Heller, 1991). El mayor band-gap corresponde al PC500. Aldrich y P25 tienen band gaps muy similares entre sí, al igual que PC105 y P90, independientemente de su relación de fases. En la

Figura 3.14 se muestra la representación de la función Kubelka-Munk para todos estos catalizadores y se observa que no hay absorción de luz de estos materiales en el Vis a excepción del Kronos, lo que puede hacer suponer que, en general, el comportamiento de los fotocatalizadores bajo radiación solar no sea eficiente.

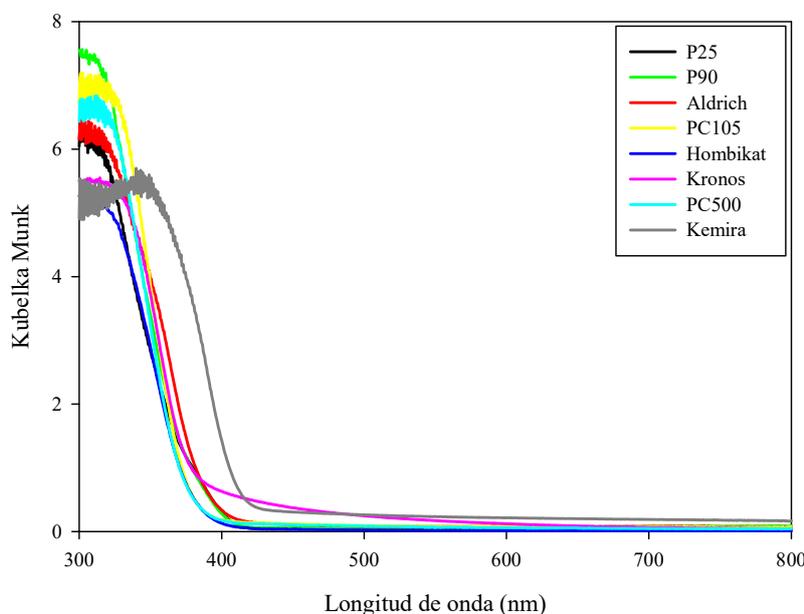


Figura 3.14: Representación de la función Kubelka-Munk de los catalizadores comerciales.

Los volúmenes de poro más bajos los presentan los catalizadores con menores áreas superficiales; P25 con $0.18 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, Aldrich $0.27 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ y, especialmente, Kemira con un volumen 10 veces menor que el de la mayoría de los fotocatalizadores escogidos, lo que concuerda con la menor área superficial y el mayor tamaño de cristalito.

En la Figura 3.15 se muestran algunas imágenes TEM de los diferentes fotocatalizadores comerciales, mostrándose la diferencia de tamaño de partícula entre ellos. P25 y P90 presentan unos tamaños de partícula muy parecidos del orden de 20 nm. Aldrich presenta una distribución de partículas más irregular con partículas mayores y menores que las de los catalizadores anteriores (entre 5 y 30 nm). PC105 presenta partículas de tamaño similar al de las partículas más grandes de Aldrich, del orden de 30 nm, pero una distribución de tamaños más homogénea. Los tres fotocatalizadores, Hombikat, Kronos y PC500, con las mayores áreas superficiales presentan partículas muy pequeñas, imposibles de medir con exactitud con la instrumentación empleada. Kemira presenta los mayores tamaños, con partículas entre 125 nm y 300 nm.

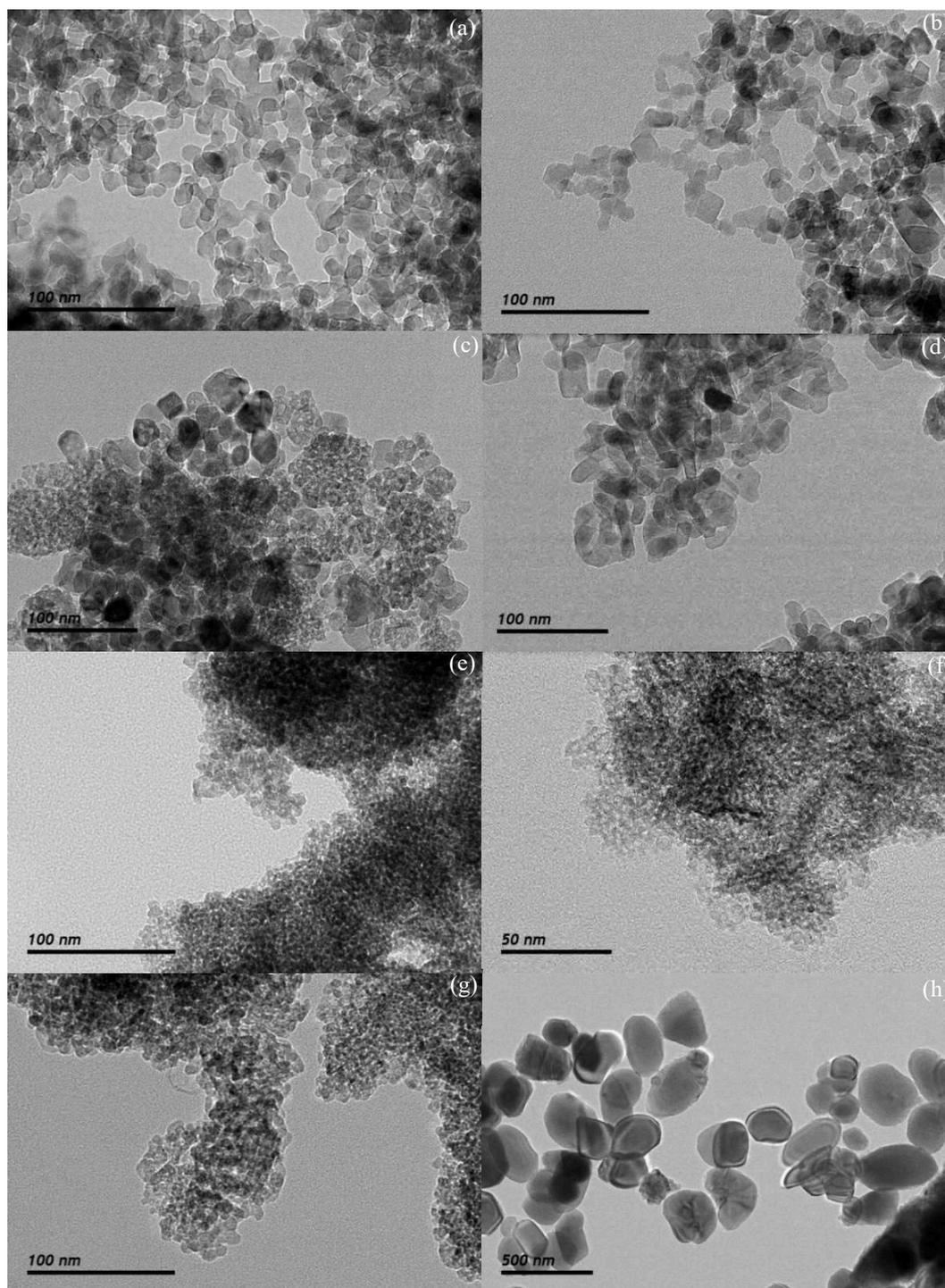


Figura 3.15: Imágenes de TEM de los fotocatalizadores comerciales: (a) P25, (b) P90, (c) Aldrich, (d) PC105, (e) Hombikat, (f) PC500, (g) Kronos y (h) Kemira.

3.4.1.2 Caracterización de los depósitos

Se han realizado varios depósitos de los diferentes fotocatalizadores. En la *Figura 3.16* se muestra una imagen de las diferencias visuales entre los diferentes depósitos obtenidos.



Figura 3.16: Depósitos de P90 según la masa de fotocatalizador depositado: 0.24, 0.52, 1.16 y 1.68 mg·cm² (de izquierda a derecha).

En la *Figura 3.17* se recogen algunas de las imágenes seleccionadas de SEM de los diferentes depósitos realizados con los fotocatalizadores comerciales. Se observa que sólo para los catalizadores P25, P90 y Aldrich, el depósito consiste en capas continuas del fotocatalizador sobre la placa de borosilicato. Para el resto de los fotocatalizadores, las partículas se disponen formando conjuntos de agregados aislados que se distribuyen sobre la placa de vidrio sin formar una capa continua; son, por tanto, capas con aspecto de menor compacidad y más irregulares. Este tipo de disposición de los agregados de partículas de fotocatalizador puede interpretarse por una mayor tendencia de éstas a interaccionar entre sí en detrimento de la interacción con la superficie de vidrio borosilicato. A partir de esta observación parece que la mayor continuidad en las capas (su superposición) se encuentra favorecida en aquellas muestras de fotocatalizadores que exhiben una menor superficie específica y, consecuentemente, un mayor tamaño promedio de partícula.

Es importante caracterizar el depósito según la norma ASTM Standard D3359-09, ya que la adhesión del fotocatalizador a su soporte es fundamental. En la *Tabla 3.6* se muestra los resultados obtenidos según los diferentes depósitos de catalizadores comerciales. En todos los casos, los ensayos se realizaron con un depósito de 1.16

mg·cm². Analizando los resultados obtenidos, se observa que la mayor o menor adherencia al sustrato, en este caso al vidrio borosilicato, está relacionada principalmente con el tamaño de partícula del catalizador. Cuanto mayor es el tamaño de partícula, mayor es la adherencia que se consigue al sustrato. Por tanto, los que tienen una mayor adherencia son: P25, P90; PC105 y Aldrich. Los que presentan una adherencia muy baja son, concretamente, Hombikat, Kronos y PC500. Kemira no se ajusta a la tendencia observada y no tiene buena adherencia, posiblemente por su gran tamaño de partícula respecto al resto, ya que presenta un tamaño de partícula 2 veces mayor que la del P25.

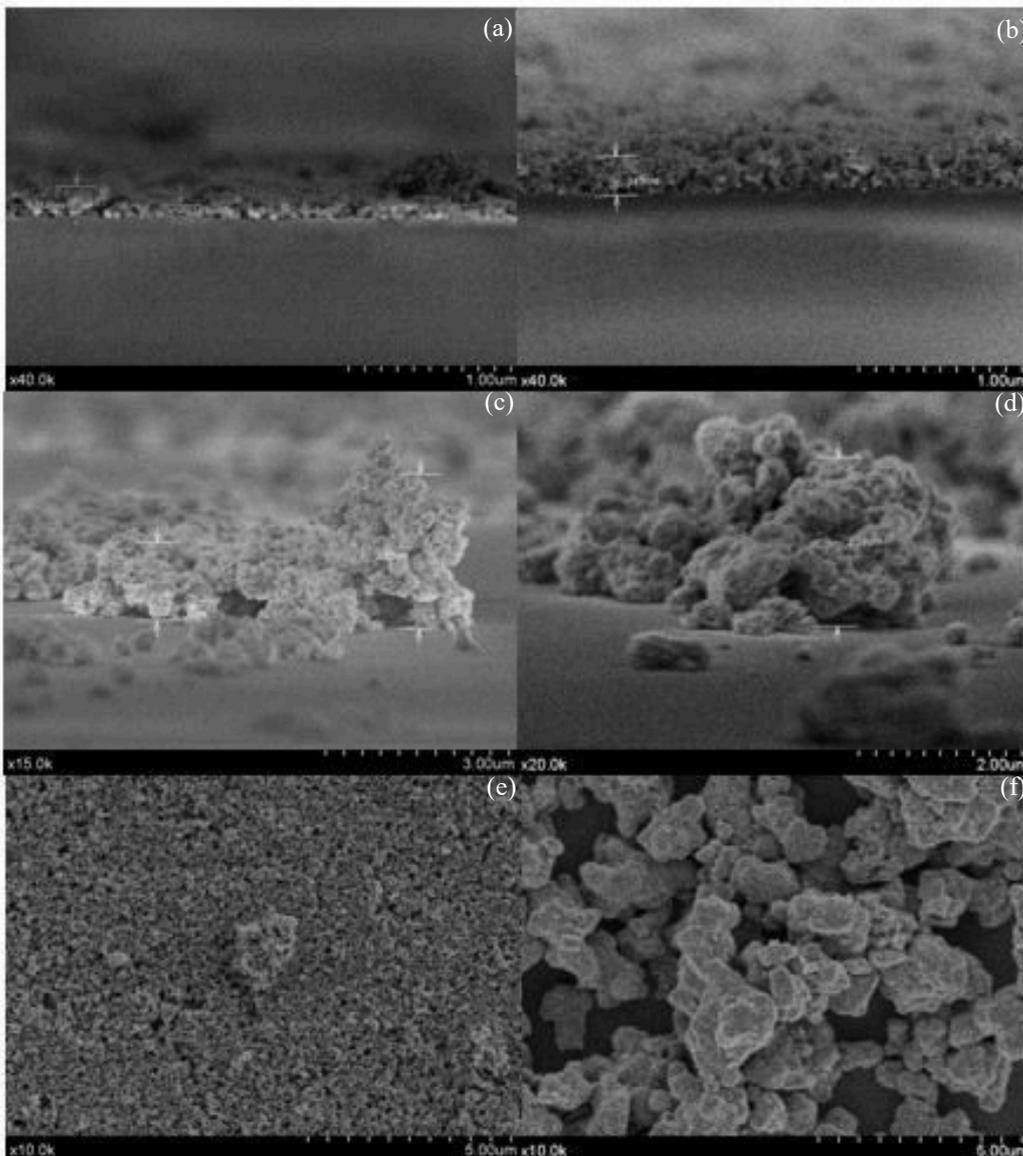
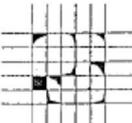
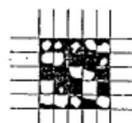
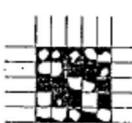
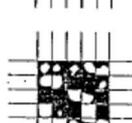
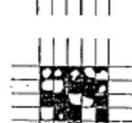


Figura 3.17: Imágenes SEM de los depósitos de 0.52 mg·cm⁻²: (a) Aldrich (perfil), (b) P90 (perfil), (c) Hombikat (perfil), (d) Kronos (perfil), (e) P25 (vista desde arriba) y (f) Kronos (vista desde arriba).

Tabla 3.6: Resultados obtenidos aplicando la norma ASTM Standard D3359-09 a los depósitos de los diferentes catalizadores comerciales (depósitos de 1.16 mg·cm²).

Catalizador	Porcentaje de área eliminado	Área cubierta por depósito según el porcentaje de área eliminado
P25	15-35%	
Aldrich	15-35%	
P90	15-35%	
PC105	35-65%	
Hombikat	Mayor del 65%	
Kronos	Mayor del 65%	
PC500	Mayor del 65%	
Kemira	Mayor del 65%	

3.4.2 Comparación de los catalizadores frente a la oxidación de NO_x

3.4.2.1 Ensayos en blanco

Se denomina fotólisis a la ruptura de enlaces químicos por efecto de la radiación. Concretamente en el caso de NO_x, se define como la interacción de uno o más fotones con alguna de las moléculas de NO_x. La fotólisis es muy importante con estos compuestos ya que, según se ha explicado en el *Capítulo 1*, están involucrados en numerosos procesos que requieren de radiación, dando lugar a procesos peligrosos para el medio ambiente.

Se han realizado experimentos previos para determinar la fotólisis del NO en el sistema en estudio. Según se observa en la *Figura 3.18*, en los primeros 30 minutos de adsorción (oscuridad), el descenso que se produce inicialmente es debido al desplazamiento del aire que se encuentra dentro del reactor. Algunos autores atribuyen esta disminución de la concentración de NO de entrada a la etapa de adsorción al catalizador (*Martinez, Thomas, Bertron, Ringot, & Escadeillas, 2011; Dillert, Ralf, Stötzner, Engela, & Bahnemanna, 2012*), pero según se muestra en la *Figura 3.18*, esta bajada también se produce sin catalizador, por lo que es principalmente debida al desplazamiento del aire. Probablemente también esté incluida la adsorción, pero es prácticamente despreciable en relación al desplazamiento del aire e imposible de cuantificar en estas condiciones experimentales. Pasados 30 minutos y tras encender la lámpara, se produce una caída del NO que posteriormente se estabiliza en un 90% de la concentración de entrada al reactor. En el caso del NO₂ se produce un ligero incremento que se mantiene constante.

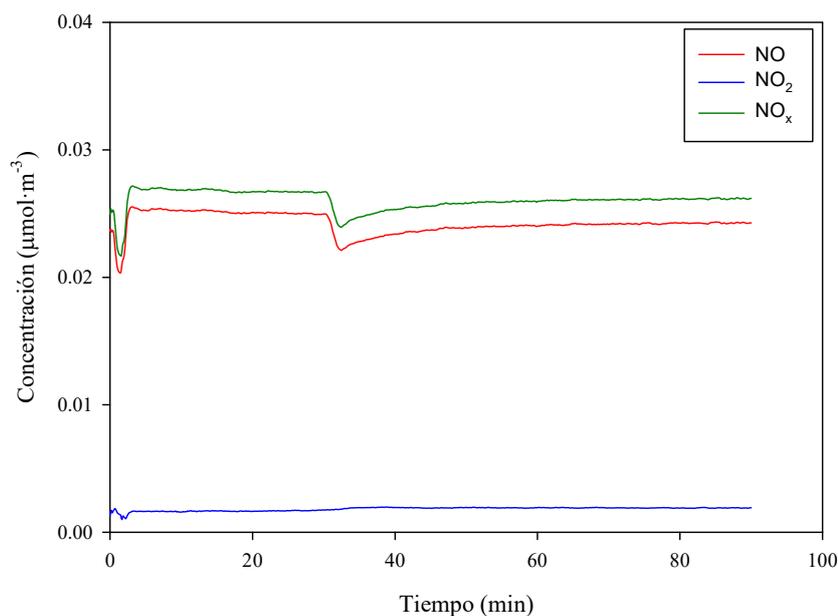


Figura 3.18: Perfil de concentración de NO, NO₂ y NO_x de la fotólisis del NO (Cond. operacionales: 1.2 L·min⁻¹, 670 μg·m⁻³ NO, 0% HR, 1h radiación UV-Vis).

3.4.2.2 Efecto de la naturaleza y carga del catalizador

En la *Tabla 3.7* se muestra el porcentaje de NO eliminado, NO₂ generado y NO_x eliminado para cada uno de los catalizadores comerciales ensayados en función de la masa de fotocatalizador depositada. Según se observa en la *Tabla 3.7*, algunos catalizadores aumentan claramente la cantidad de NO eliminado según aumenta la masa de catalizador depositado (P25, P90, Aldrich, PC105), mientras que para otros las diferencias son más pequeñas exhibiendo una cierta estabilidad (Hombikat, Kronos y PC500). En relación al NO₂ generado, éste disminuye según aumenta la masa de catalizador depositado, lo que certifica que, a mayor cantidad de fotocatalizador disponible, mayor eficiencia fotocatalítica se obtiene. Se observa que, para los catalizadores con alta superficie específica, 1 hora de radiación no es tiempo suficiente para discriminar en relación a la cantidad de NO₂ generado.

En la *Figura 3.19* se muestra, de una forma más visual, el porcentaje de NO eliminado en función del depósito para cada catalizador. Entre los catalizadores con menores superficies específicas, Aldrich, P90 y PC105 presentan mejores resultados para el depósito más bajo ensayado (0.24 mg·cm⁻²). A mayores depósitos, P25 evoluciona mucho más, alcanzando valores por encima del 92% para 1.16 mg·cm⁻², no superado por

ninguno de los catalizadores anteriores. Los fotocatalizadores con elevada superficie específica como Hombikat, Kronos y PC500 son los que presentan los mejores resultados con depósitos menores de $1.16 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Muestran un porcentaje de NO eliminado superior al 80% para un depósito de $0.24 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. No se observan diferencias en relación a la generación de NO₂ con los distintos depósitos ensayados. Entre todos ellos, PC500 muestra mejores resultados en cuanto a porcentaje de NO_x eliminado, presentando éste una diferencia de más de $100 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ en los valores de superficie específica con respecto a Hombikat y Kronos. Por ello, queda de manifiesto la importancia de la superficie específica bajo las condiciones de ensayo (1 hora de radiación UV-Vis y 0% HR). Por último, el catalizador 100% rutilo no parece tener, prácticamente, actividad para la oxidación de NO_x. No consigue eliminar más del 5% de NO_x para los diferentes depósitos ensayados (*Ángelo, Andrade, Madeira, & Mendes, 2013; Puddu, Choi, Dionysiou, & Puma, 2010*).

En definitiva, para las condiciones ensayadas Hombikat, Kronos y PC500 ofrecen los mejores resultados. Además, el depósito de $1.16 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ es en el que todos los fotocatalizadores parecen haber llegado a su óptimo para la eliminación de NO_x. Por tanto, es la carga seleccionada para ensayar todos los fotocatalizadores con tiempos más largos de radiación y con diferentes condiciones ambientales.

Para corroborar que, a mayor tiempo de radiación, las diferencias entre los diferentes depósitos son mayores, en la *Figura 3.20a-b* se muestra la evolución de las especies de NO, NO₂ y NO_x para los depósitos de PC500 con 0.24 y $1.16 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. En la evolución de las especies de ambos depósitos de PC500 se observan grandes diferencias de comportamiento, estando principalmente centradas en la generación de NO₂. La evolución de NO es muy similar en ambos casos, pero la de NO₂ aumenta de forma mucho más rápida para el depósito de menor masa. Se puede determinar que el primer depósito llega a un estado de equilibrio dinámico en torno a las 14 horas de radiación, mientras que para el depósito de $1.16 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ no se llega a un estado de equilibrio en las condiciones de estudio. *Mills et Eluuali (Mills & Elouali, 2015)* afirman que, cuando el sistema de oxidación de NO_x llega a un equilibrio, este sólo tiene la función de convertir NO a NO₂, pero no de continuar las reacciones para que se produzca la oxidación completa. Este hecho se produce por la saturación de la superficie del fotocatalizador debido a la presencia de HNO₃. *Ohko et al. (Ohko, Nakamura, Negishi, Matsuzawa, & Takeuchi, 2009)* también han resaltado la importancia del estudio de la saturación de la

superficie del TiO_2 con HNO_3 como reacción no deseada. En la *Figura 3.20c* se representan las cantidades (μmoles) de NO_x eliminados hasta las 14 horas para el depósito de $0.24 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ y de las 24 horas para $1.16 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. La cantidad de NO_x eliminado en μmoles es mucho mayor para el depósito de $1.16 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, sobrepasando los $30 \mu\text{moles}$ (*Figura 3.20c*). Esto confirma que, a mayor cantidad de catalizador, el proceso de oxidación es mucho más eficiente a lo largo del tiempo (*Ohko, Nakamura, Negishi, Matsuzawa, & Takeuchi, 2009; Toma, Bertrand, Klein, & Coddet, 2004*). Además, demuestra que la etapa limitante en el proceso oxidativo es la transformación del NO_2 a otras especies iónicas, ya que la evolución de NO es prácticamente similar en ambos casos de estudio (*Dalton, y otros, 2002; Wu, y otros, 2009*).

Tabla 3.7: NO eliminado, NO₂ generado y NO_x eliminado para 1 hora de radiación con 0% HR con diferentes masas de catalizador depositado.

	Masa de catalizador depositado (mg·cm ⁻²)	NO eliminado (%)	NO ₂ generado (%)	NO _x eliminado (%)
P25	0.24	68.46	21.00	47.46
	0.52	77.50	4.96	72.54
	1.16	93.92	1.54	92.38
	1.68	94.91	0.00	94.91
P90	0.24	76.36	10.81	65.55
	0.52	76.93	2.45	74.48
	1.16	86.54	0.00	86.54
	1.68	85.83	0.00	85.83
Aldrich	0.24	80.94	14.97	65.96
	0.52	84.06	5.20	78.86
	1.16	91.38	5.59	85.78
PC105	0.24	76.24	7.20	69.04
	0.52	81.44	1.68	79.77
	1.16	88.43	0.06	88.37
	1.68	88.66	0.25	88.40
Hombikat	0.24	81.77	0.91	80.86
	0.52	79.71	0.00	79.71
	1.16	91.16	1.80	89.36
	1.68	89.43	0.00	89.43
Kronos	0.24	86.84	3.69	83.15
	0.52	91.77	0.00	91.77
	1.16	93.55	0.00	93.55
PC500	0.24	93.49	2.02	91.47
	0.52	95.20	0.00	95.20
	1.16	90.94	0.00	90.94
	1.68	96.07	0.00	96.07
Kemira	0.24	3.00	0.75	2.25
	0.52	4.88	0.00	4.88
	1.16	5.54	0.00	5.54

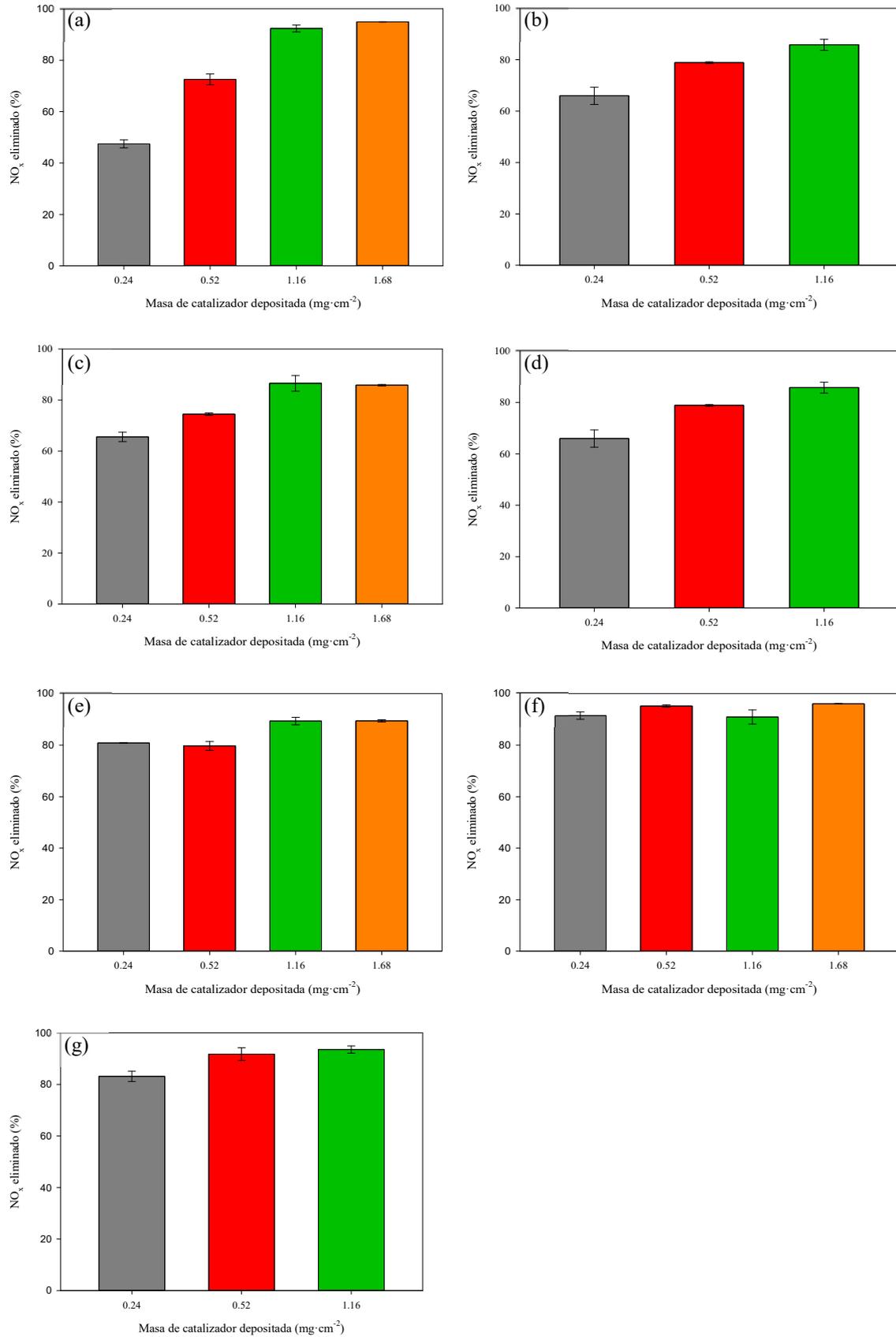


Figura 3.19: NO_x eliminado con diferentes depósitos: (a) P25, (b) Aldrich, (c) P90, (d) PC105, (e) Hombikat, (f) PC500, (g) Kronos y (h) Kemira (Cond. operacionales: 1.2 L·min⁻¹, 670 μg·m⁻³ NO, 0% HR, 1h radiación UV-Vis).

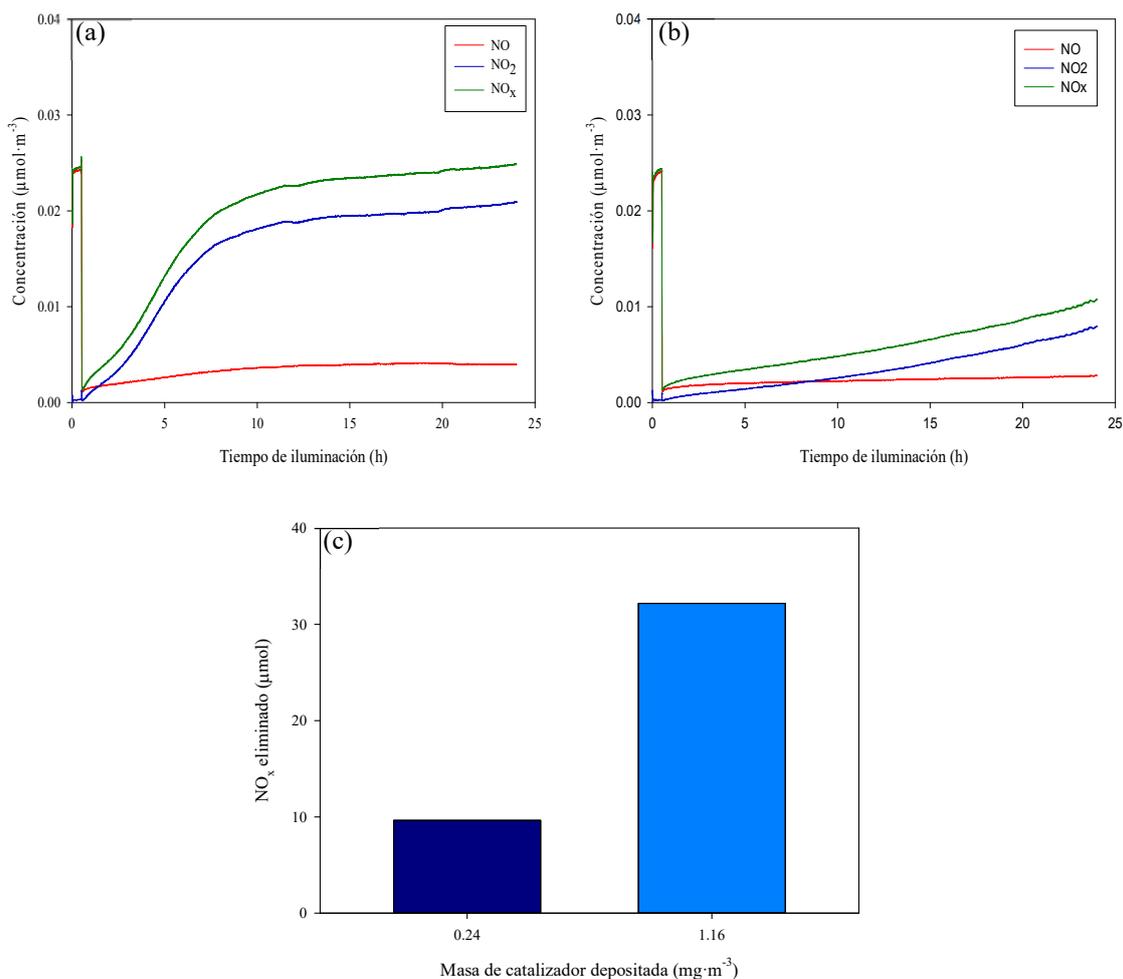


Figura 3.20: Evolución de especies durante 24 horas de radiación UV-Vis del catalizador PC500 con diferentes depósitos: (a) 0.24 mg·cm⁻² y (b) 1.16 mg·cm⁻². NO_x eliminado con cada depósito hasta estado de equilibrio (c) (Cond. operacionales: 1.2 L·min⁻¹, 670 μg·m⁻³ NO, 0% HR).

Tal y como se ha mencionado en la *Sección 3.3.4* de este *Capítulo 3*, los ensayos de fotoactividad también tienen por objeto el análisis de los nitritos y/o nitratos presentes en el agua de lavado de las muestras ensayadas. En ninguna muestra se ha observado la presencia de nitritos en el agua, por lo que la transformación de NO es a nitratos, principalmente (*Ângelo J. , Andrade, Madeira, & Mendes, 2013; Ohko, Nakamura, Negishi, Matsuzawa, & Takeuchi, 2009*).

Efectuando un estudio más en profundidad del proceso fotocatalítico, se realiza un balance de masa respecto al nitrógeno de todo el proceso, comparando con ello la cantidad de NO_x eliminado con los nitratos (HNO₃) medidos en el lavado realizado a los depósitos. De esta forma se discuten las diferencias entre ambos valores.

La cantidad de NO_x eliminada (Q_{NO_x}) se calcula siguiendo el balance de materia expuesto por otros autores (*Ohko, Nakamura, Negishi, Matsuzawa, & Takeuchi, 2009; Ohko, Nakamura, Fukuda, Matsuzawa, & Takeuchi, 2008*), siendo la ecuación principal:

$$Q_{NO_x} = \left\{ \int ([NO]_{in} - [NO]_{out}) \cdot dt - \int ([NO_2]_{out} - [NO_2]_{in}) \cdot dt \right\} \left(\frac{V}{22.4} \right) \quad (3.8)$$

donde [NO]_{inicial} es la concentración de NO en el gas de entrada (ppm), [NO]_{out} es la concentración de NO en el gas de salida después de iluminar con radiación UV-Vis (ppm), [NO₂]_{inicial} es la concentración de NO₂ en el gas de entrada (ppm), [NO₂]_{out} es la concentración de NO₂ en el gas de salida después de iluminar con radiación UV-Vis (ppm), y V es el flujo (L·min⁻¹) de trabajo bajo condiciones estándar (0 °C y 1.013 kPa).

En la *Figura 3.21* se muestran los resultados experimentales de nitratos medidos con el cromatógrafo iónico y los valores obtenidos a partir de la *Ecuación 3.8* para cada uno de los depósitos de cada fotocatalizador. La coincidencia entre ambos valores demuestra la relación directa entre los NO_x eliminados en μmoles con los nitratos formados, lo que reafirma que el mecanismo de oxidación de NO_x es hasta la formación de nitratos (*Ohko, Nakamura, Negishi, Matsuzawa, & Takeuchi, 2009; Dalton, y otros, 2002*). Para 1 hora de radiación UV-Vis, estos depósitos de catalizadores forman una cantidad de nitratos entre 1-2 μmoles.

También se ha realizado el estudio a mayores tiempos para el fotocatalizador PC500, considerando la *Ecuación 3.8* para 14 horas en el caso del depósito de 0.24 mg·cm⁻² y 24 horas para el depósito de 1.16 mg·cm⁻² (*Figura 3.22*). Como era de esperar, se observa que los μmoles eliminados y los nitratos medidos son mayores para el depósito de 1.16 mg·cm⁻².

Las pequeñas diferencias observadas entre la cantidad de NO_x eliminado y los nitratos medidos experimentalmente se pueden deber a errores experimentales y a que no se haya producido una desorción cuantitativa de los nitratos mediante los lavados con agua. Para demostrar esto último, las especies adsorbidas han sido observadas mediante FTIR (*Figura 3.23*). En la *Figura 3.23a* se muestra la región de los espectros entre 1000-2000 cm⁻¹ de los depósitos de PC500 ensayados con 24 horas de radiación. Se observan bandas de productos similares con distinta intensidad para ambos casos. Se aprecian las bandas a 1810 y 1789 cm⁻¹ correspondientes a aductos HNO₃-H₂O (*Sola, y otros, 2016*).

Con objeto de corroborar la correspondencia de estas bandas, se han realizado espectros con distintas proporciones HNO₃-H₂O (*Figura 3.23b*), observándose que las bandas que aparecen en estos espectros se corresponden con las mencionadas. Con esto se confirma que la eliminación de NO está llegando al producto final esperado, el HNO₃.

Teniendo en cuenta que, con mayores tiempos de radiación, se acentúan las diferencias en actividad fotocatalítica, en la *Figura 3.24* se muestra la evolución de cada una de las especies con los catalizadores comerciales estudiados para 24 horas de radiación UV-Vis sin humedad y con un depósito de 1.16 mg·cm⁻². Se observa que, los catalizadores con baja área superficial tienen un perfil de oxidación similar, pero con altas concentraciones de NO₂, mientras que, en el caso de los que tienen un área superficial más elevada (Hombikat, Kronos y PC500), el compuesto de NO₂ presenta concentraciones más bajas.

A. Mills (Mills & Elouali, 2015) ha propuesto realizar la comparativa entre materiales según el tiempo que tarda cada material en llegar al equilibrio. En la *Tabla 3.8* se muestran los μmoles de NO eliminados, NO₂ generados, NO_x eliminados y el tiempo que tarda cada catalizador en alcanzar el equilibrio. Éste se produce más rápidamente para los catalizadores con menor área superficial (P25, P90, Aldrich y PC105), aunque P90 es el que retrasa más la saturación de su superficie con HNO₃. Sin embargo, se nota por la forma de las curvas para NO, NO₂ y NO_x que el estado de equilibrio está cercano a estas 24 horas de radiación. Los catalizadores con mayor área superficial no alcanzan el estado de equilibrio dinámico, por lo que, tras 24 de radiación, siguen actuando como eliminadores de NO y NO₂. Esta diferencia de comportamiento puede atribuirse a que los catalizadores con mayor área superficial tienen más sitios activos en la superficie de TiO₂, por lo que la oxidación de NO_x se puede producir con mayor probabilidad durante un tiempo más prolongado.

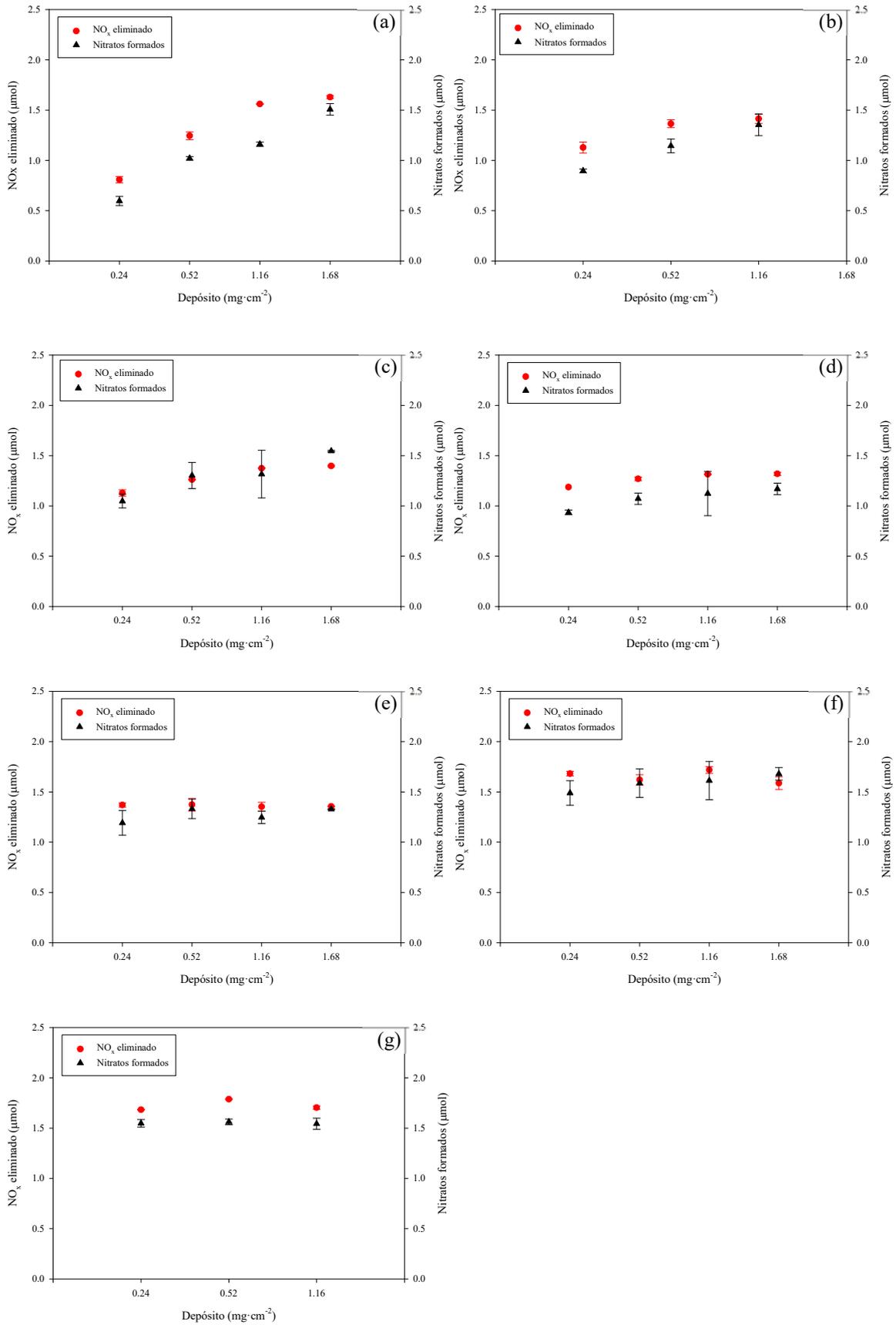


Figura 3.21: NO_x eliminado y nitratos formados según diferentes depósitos: (a) P25, (b) Aldrich, (c) P90, (d) PC105, (e) Hombikat, (f) PC500 y (g) Kronos (Cond. operacionales: 1.2 L·min⁻¹, 670 μg·m⁻³ NO, 0% HR, 1h de radiación UV-Vis).

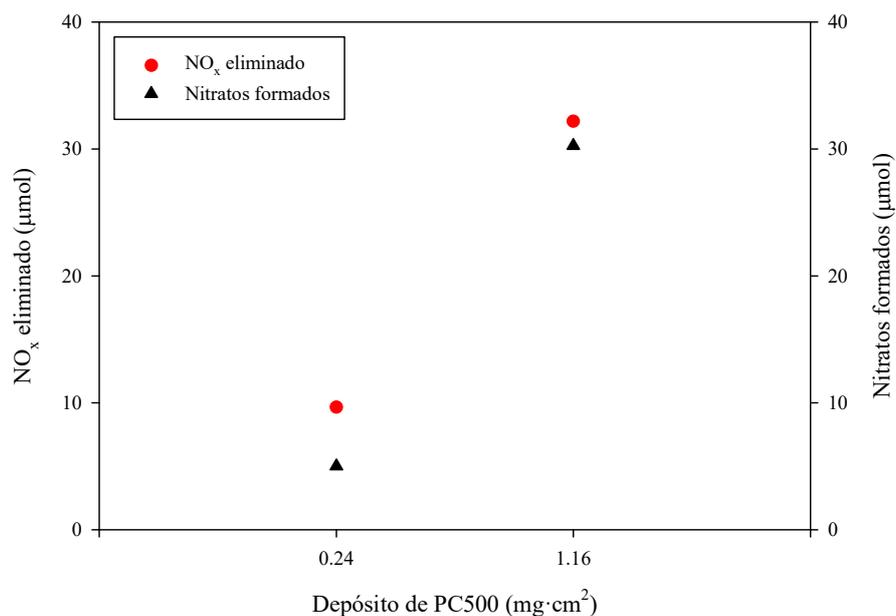


Figura 3.22: NO_x eliminado y nitratos formados del catalizador PC500 para cada depósito estudiado hasta su tiempo de equilibrio (máx. 24h) (Cond. operacionales: $1.2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $670 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ NO, 0% HR, radiación UV-Vis).

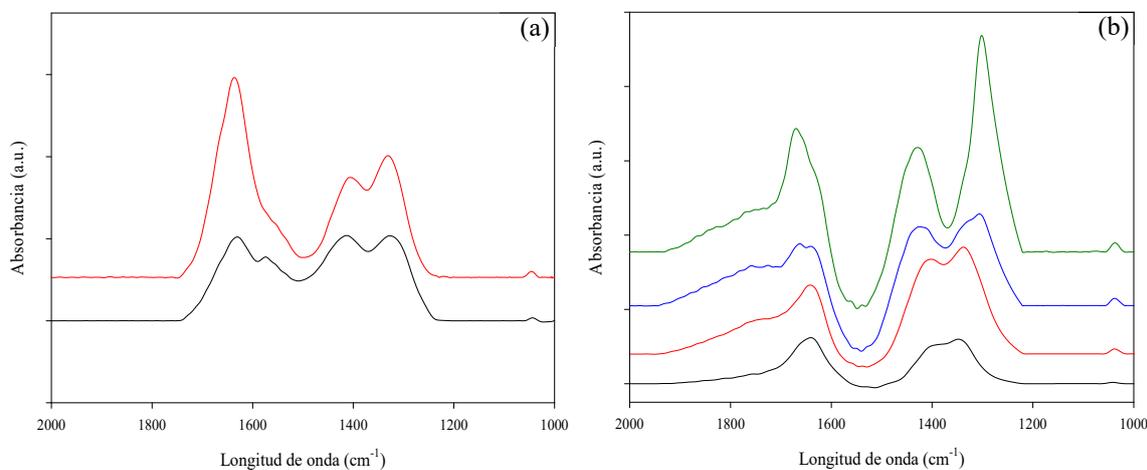


Figura 3.23: (a) Espectros de FTIR de PC500 tras estudio de fotoactividad y lavado con diferentes depósitos: 0.24 (negro) y 1.16 (rojo) $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, (b) Diferentes proporciones de $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$: 20% (negro), 40% (rojo), 60% (azul) y 80% (verde).

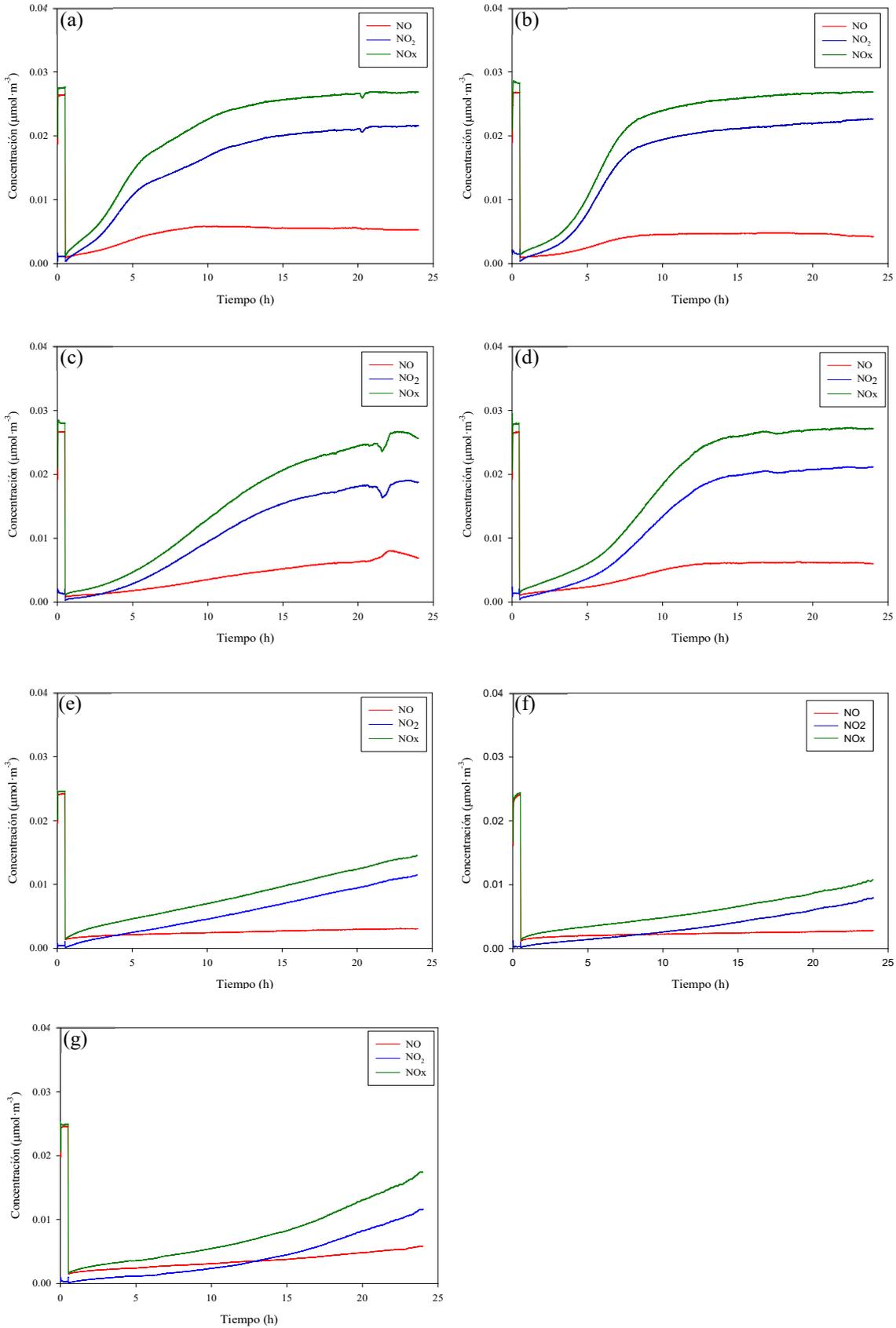


Figura 3.24: Perfil de concentración de NO, NO₂ y NO_x de los diferentes catalizadores con 24 horas de radiación UV-Vis: (a) P25, (b) Aldrich, (c) P90, (d) PC105, (e) Hombikat, (f) PC500 y (g) Kronos (Cond. operacionales: 1.2 L·min⁻¹, 670 µg·m⁻³ NO, 0% HR, depósito de 1.16 mg·cm⁻²).

Tabla 3.8: NO eliminado, NO₂ generado y NO_x eliminado 0% HR para diferentes catalizadores comerciales.

Catalizador	Tiempo de equilibrio establecido	NO eliminado (μmol)	NO ₂ generado (μmol)	NO _x eliminado (μmol)
P25	11 horas	17.83	7.60	10.22
P90	-	38.61	16.84	21.77
Aldrich	11 horas	18.78	7.60	11.18
PC105	12 horas	19.39	5.18	14.22
Hombikat	-	37.42	9.51	27.91
Kronos	-	36.34	7.04	29.30
PC500	-	38.02	5.84	32.18

Analizando los resultados de los catalizadores de menor área superficial, se observa que, de forma neta, el catalizador P90 es el catalizador con mayor capacidad para eliminar NO_x, seguido por PC105 y por Aldrich y P25, estos dos últimos muy parecidos entre sí. P90 necesita 24 horas para eliminar 21.77 μmoles frente a las 11 horas que necesita P25 para eliminar 10.22 μmoles. Teniendo en cuenta esto, desde el punto de vista cinético, las diferencias entre ambos catalizadores se ven recortadas. Hombikat, PC500 y Kronos no han alcanzado el equilibrio en 24 horas. Observando su capacidad neta de eliminación de NO_x a 24 horas, se observa que los tres catalizadores presentan resultados similares, aunque ligeramente mejores para PC500, que además genera claramente menor cantidad de NO₂. A pesar de que P90 retrasa su estado de equilibrio, no consigue mejorar los μmoles eliminados de Hombikat, Kronos y PC500, mostrando peor rendimiento sobre todo por la mayor generación de NO₂.

Comparando ambos grupos de catalizadores a tiempos largos de radiación, se vuelven a observar evidencias, y mucho más claras, de que el área superficial de los catalizadores es determinante en la capacidad neta de oxidación de NO_x de un material en ausencia de humedad.

Para profundizar en la cinética de los catalizadores se ha realizado una comparativa entre los μmoles eliminados para el tiempo que establece la norma *ISO 22197-1:2007* (5 horas), un tiempo intermedio (10 horas) y el tiempo de equilibrio dinámico para 0% HR (*Figura 3.25*). Se establece que, en la mayoría de los casos, 5 horas no es tiempo suficiente

para discriminar entre distintos materiales con características parecidas. Sin embargo, se observa que, si el estudio se alarga hasta el establecimiento del estado de equilibrio, las diferencias de comportamiento son significativas entre ellos. Los resultados de P90, Hombikat, Kronos y PC500 mostrados para el equilibrio son los correspondientes a 24 horas de radiación. Comparando los μmol de NO_x eliminados entre 10 horas y el estado de equilibrio, se determina que los catalizadores de baja superficie ya están prácticamente en un estado de equilibrio a excepción de P90, por lo que los μmol eliminados se mantienen prácticamente constantes en estos dos tiempos de análisis. Para los que aún no han llegado al estado de equilibrio (P90, Hombikat, Kronos y PC500) las diferencias son mayores entre estos tiempos, pudiéndose establecer una discriminación más rigurosa en el tiempo de equilibrio. PC500 muestra un comportamiento ligeramente mejor, tal y como se había determinado según la *Tabla 3.8*, seguido de Kronos, Hombikat y P90.

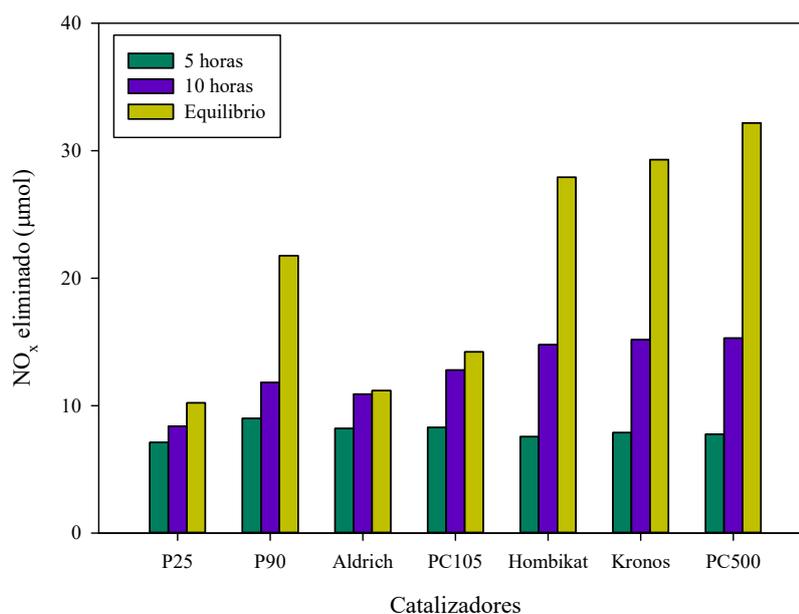


Figura 3.25: Comparativa de NO_x eliminado para los catalizadores comerciales para distintos tiempos de radiación con 0% HR.

Analizando los resultados de los nitratos medidos y los NO_x eliminados según el balance de materia expuesto en la *Ecuación 3.8* (*Figura 3.26*), se muestra que, en todos los casos, las diferencias no son muy significativas, reforzando el mecanismo de eliminación considerado, la oxidación de NO a NO_2 y su posterior oxidación a NO_3^- . Como cabría esperar, los valores obtenidos son mayores que los medidos para 1 hora de

radiación (Figura 3.21) y las diferencias entre los fotocatalizadores se evidencian más, obteniendo mayores valores para los catalizadores PC500, Kronos, Hombikat y P90 en concordancia con los resultados de la Tabla 3.8.

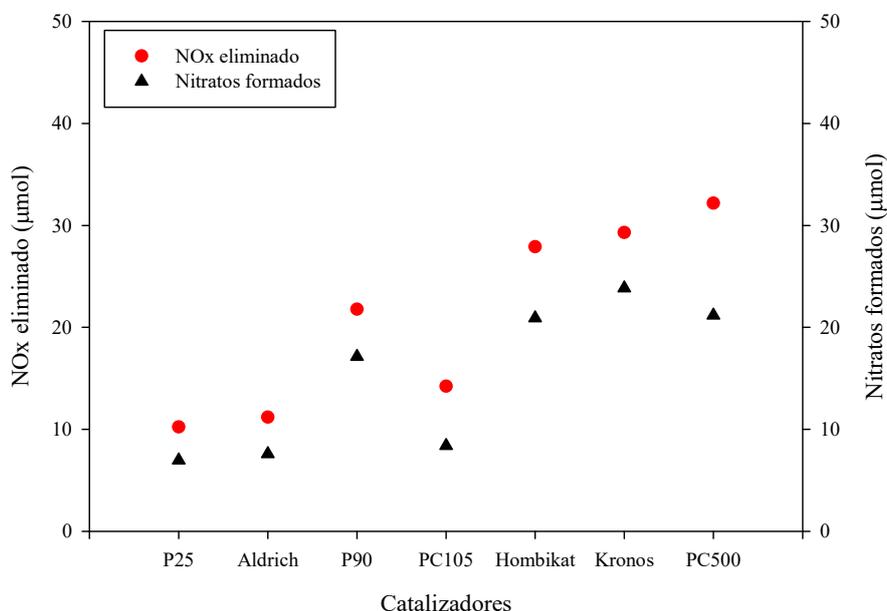


Figura 3.26: NO_x eliminado de cada catalizador hasta tiempo de equilibrio (máx. 24h) y nitratos formados (Cond. operacionales: 1.2 L·min⁻¹, 670 µg·m⁻³ NO, 0% HR, depósito de 1.16 mg·cm⁻², radiación UV-Vis).

3.4.2.3 Efecto de proporción de fases cristalinas anatasa-rutilo

A pesar de que se han estudiado fotocatalizadores comerciales con 100% anatasa, 100% rutilo y 80% anatasa y 20% rutilo, es necesario estudiar en mayor profundidad el efecto de la presencia de diferentes proporciones de fases cristalinas. En la Tabla 3.9 se muestra la caracterización del fotocatalizador sintetizado para este estudio. Se obtuvo según el método sol-gel explicado en la Sección 3.2.3, modificando sus propiedades según la temperatura de calcinación.

Estos resultados muestran que, según aumenta la temperatura de calcinación, la fase anatasa va disminuyendo, siendo prácticamente despreciable a partir de 850°C. Estos resultados coinciden con otros autores (Mechiakh, Sedrine, Karyaoui, & Chtourou, 2011; Ambrus, y otros, 2008; Gonzalez, Hernández, Robles, Dorantes, & Arce, 2008), los cuales han demostrado una influencia determinante de la temperatura de calcinación en relación a la presencia de las diferentes fases cristalinas en el TiO₂ (Figura 3.27). Se sabe que la

anatasa es más estable a temperaturas de entre 306-550°C, mientras que el rutilo comienza a aparecer a temperaturas mayores, siendo la transición dependiente, además de la presencia de impurezas (Mehiakh, Sedrine, Karyou, & Chtourou, 2011). También se ha demostrado que, al aumentar la temperatura de calcinación, el tamaño de cristalito es mayor (Carp, Huisman, & Reller, 2004) y que se produce una disminución del área superficial y el volumen de poro (Araña, y otros, 2010; Gonzalez, Hernández, Robles, Dorantes, & Arce, 2008). El band gap es menor cuanto mayor es la rutilización porque este tiene un band gap menor a la anatasa (Gerischer & Heller, 1991).

Tabla 3.9: Caracterización del catalizador sintetizado ECT.

Catalizador	Temperatura de calcinación (°C)	% Anatasa	Tamaño del cristal		Área superficial (m ² ·g ⁻¹)	Band gap (eV)	Volumen de poro (cm ³ ·g ⁻¹)
			Anatasa (nm)	Rutilo (nm)			
ECT-550	550	100.00	23.28	-	27.16	3.24	0.0885
ECT-600	600	97.63	29.44	-	24.52	3.22	0.0606
ECT-650	650	92.96	34.78	58.02	18.55	3.19	0.0589
ECT-700	700	82.63	38.31	62.59	13.41	3.18	0.0424
ECT-710	710	81.14	41.38	54.83	15.95	-	0.0337
ECT-720	720	80.15	41.39	57.14	15.60	-	0.0330
ECT-730	730	77.93	42.21	57.54	12.70	-	0.0414
ECT-740	740	69.62	43.53	58.94	12.52	-	0.0364
ECT-750	750	60.73	45.02	59.37	13.24	3.12	0.0313
ECT-760	760	55.72	46.08	63.21	11.92	-	0.0254
ECT-770	770	51.38	48.68	64.46	9.01	-	0.0213
ECT-780	780	34.98	51.42	64.98	10.90	-	0.0197
ECT-790	790	27.07	54.35	64.6	9.88	-	0.0173
ECT-800	800	16.28	54.2	70.19	6.66	3.07	0.0141
ECT-820	820	5.91	56.16	73.88	6.85	-	0.0155
ECT-850	850	1.74	60.29	74.32	4.72	3.06	0.0104
ECT-900	900	0.00	-	77.68	2.75	3.00	0.0061

Analizando los resultados que se muestran en la *Figura 3.28*, se observa una relación directa entre los NO_x eliminados y el porcentaje de la fase cristalina, anatasa, presente en el TiO₂. Entre 500 y 700°C, el porcentaje de NO_x eliminado está por encima del 80%, a la vez que la fase cristalina es también mayor a ese porcentaje. Entre 700 y 790°C, a pesar de que el porcentaje de anatasa varía entre un 80 y 30%, no se observa un comportamiento significativamente diferente en el porcentaje de eliminación de NO_x. A partir de 800°C, donde el porcentaje de anatasa ya es inferior al 20%, el proceso fotocatalítico sí se ve significativamente mermado en su eficiencia. Es evidente que, al mismo tiempo que se ha variado la relación anatasa-rutilo, también se han variado otras propiedades como la superficie específica del material, de la cual se ha destacado previamente su importancia en la eliminación de NO_x. Sin embargo, entre 710 y 790°C, la eliminación de NO_x prácticamente se ha mantenido constante, con un descenso de la fase anatasa del 81.14 al 27.07%, a pesar de que la superficie se ha reducido en casi el 40%. Se puede concluir que, la presencia de fase rutilo en un amplio intervalo en combinación con fase anatasa, no afecta negativamente al proceso, sino que mantiene la eficiencia (*Wu, Yue, Deng, Hua, & Gao, 2004*).

Si se analizan los porcentajes de NO_x eliminados para el catalizador ECT-900 (sintetizado, 100% rutilo) y Kemira (comercial, 100% rutilo), se observa que la eliminación obtenida de ECT-900 es ligeramente superior, en torno al 18%, mientras que Kemira presenta, aproximadamente, un 5%. Esta diferencia se puede explicar por la diferencia de tamaño de partícula entre estos fotocatalizadores. Según se ha determinado por TEM (*Figura 3.29*), ECT-900 muestra un ligero menor tamaño de partícula, lo que podría estar favoreciendo el proceso fotocatalítico.

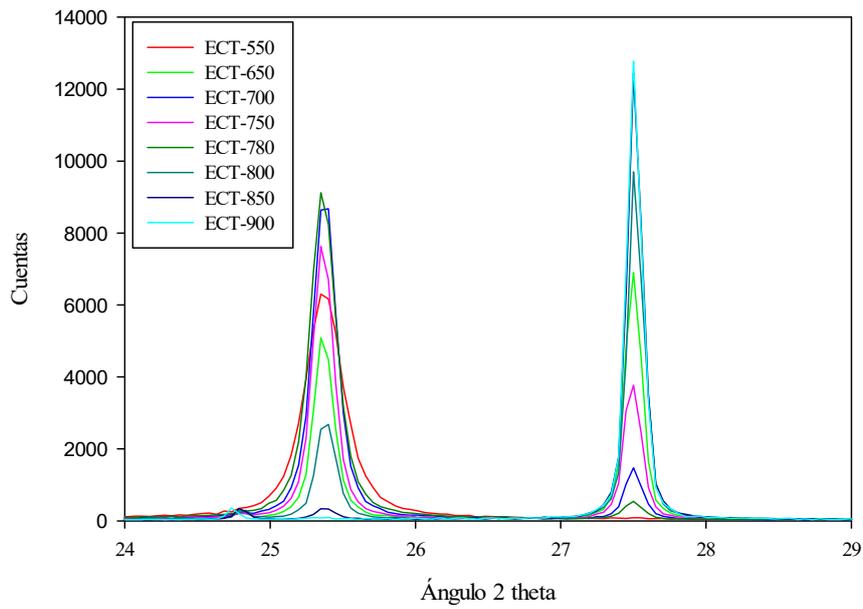


Figura 3.27: Gráfica de difractogramas del catalizador ECT a diferentes temperaturas.

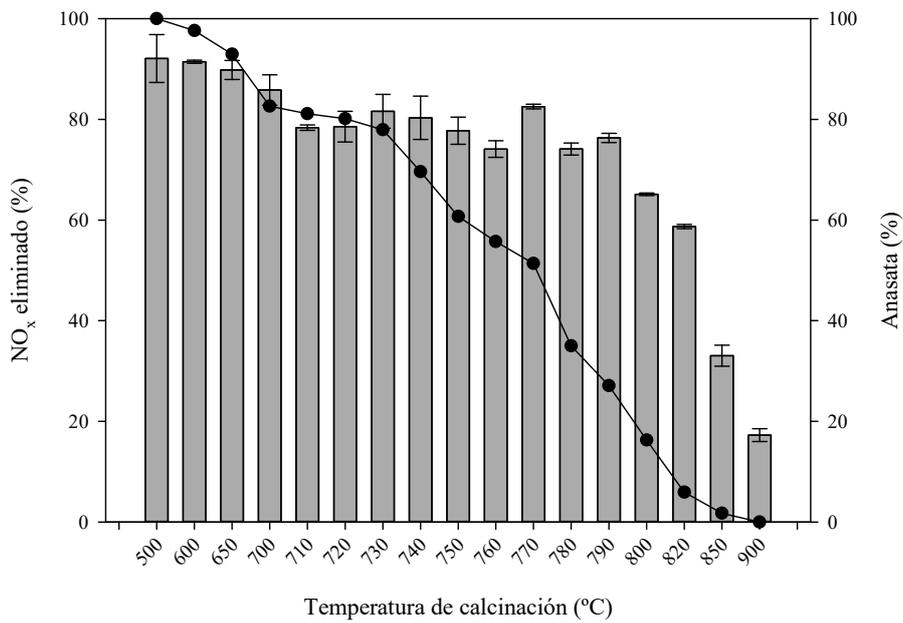


Figura 3.28: NO_x eliminado y porcentaje de anatasa del catalizador ECT para diferentes temperaturas de calcinación (Cond. operacionales: 1.2 L·min⁻¹, 670 μg·m⁻³ NO, 0% HR, 1 h radiación UV-Vis, depósito de 1.16 mg·cm⁻²).

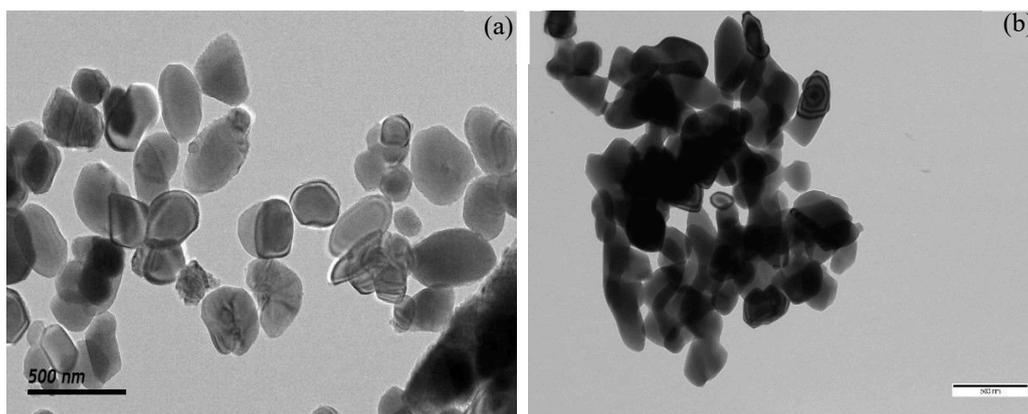


Figura 3.29: Imágenes de TEM para Kemira (a) y ECT-900 (b).

3.4.2 Influencia de diferentes condiciones ambientales en la oxidación de NO_x

3.4.3.1 Efecto de la humedad

De modo equivalente a lo que ocurre con el oxígeno, la presencia en la superficie del fotocatalizador de grupos hidroxilos es necesaria para que las reacciones fotocatalíticas tengan lugar (*Park, Zhang, Ikeue, Yamashita, & Anpo, 1999*). El estudio de la presencia de estas especies en fase acuosa es irrelevante debido a que la superficie del fotocatalizador está saturada de agua. Sin embargo, es en fase gaseosa donde este estudio es necesario ya que la concentración de estos grupos hidroxilos dependerá de la presencia de humedad en la fase gaseosa.

Se han realizado ensayos previos sobre la influencia de la humedad en la fotólisis de NO. En la *Figura 3.30* se observa la evolución de las especies de NO y NO₂ en el proceso de fotólisis con 25%, 40% y 65% HR. Se observa que la evolución de NO es similar en los tres casos, oxidándose ligeramente con la presencia de radiación, transformándose éste a NO₂, lo cual se detecta en el aumento de la concentración de esta especie. La fotólisis producida es mayor que la obtenida en ausencia de humedad (*Figura 3.18*). Esto ocurre porque la fotólisis favorece la ruptura de los enlaces del agua (*Dalton, y otros, 2002*), lo que hace que haya en el medio especies reactivas para eliminar NO_x que entran al sistema. No parece influir significativamente en el proceso el aumento en el grado de humedad de 25% a 65%.

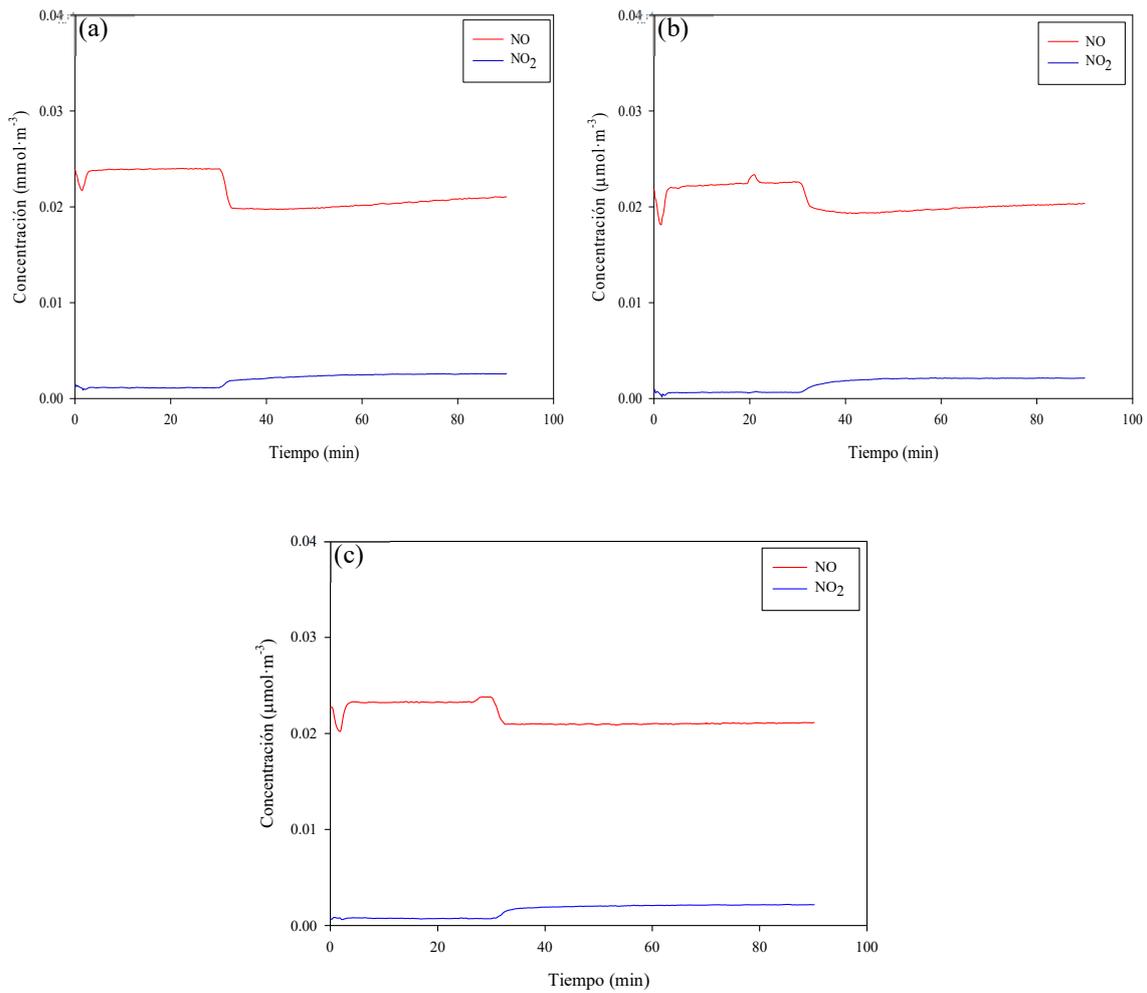


Figura 3.30: Evolución de NO y NO₂ en el proceso de fotólisis con diferentes grados de HR: 25% (a), 40% (b) y 65% (c) (Cond. operacionales: 1.2 L·min⁻¹, 670 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ NO, 1h radiación UV-Vis).

Se han realizado ensayos de una hora de radiación con todos los fotocatalizadores con un depósito de 1.16 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ para tres humedades: 25%, 40% y 65% HR (Tabla 3.10). Se observa una tendencia de disminución del porcentaje de NO_x eliminado según aumenta el grado de humedad para todos los catalizadores ensayados. Los porcentajes de NO eliminados prácticamente se mantienen constantes para todos los catalizadores y las diferencias se aprecian claramente en los porcentajes de NO₂ generados. Para los catalizadores que presentan menor superficie (P25, P90, Aldrich y PC105), desde 25% HR se produce un importante aumento de los NO₂ generados que continúa creciendo a medida que aumenta la humedad en el sistema. Para los fotocatalizadores de mayor superficie (PC500, Hombikat y Kronos), este aumento para 25% HR no es tan pronunciado y, aunque crece con el aumento de la humedad, se mantiene en valores más

bajos que los alcanzados por el resto de los fotocatalizadores; esto hace que los porcentajes de NO_x eliminados en 1 hora para este grupo de catalizadores sean mayores. Este efecto de la humedad está en concordancia con el comportamiento observado por otros autores (*Chin, y otros, 2011; Jeong, Jurng, Jin, & Kim, 2008*), explicándose esta disminución de la eficiencia fotocatalítica por la competencia del agua y el contaminante por los centros de adsorción del fotocatalizador. A mayor cantidad de agua, mayor es la probabilidad de que esta ocupe estos centros.

En la *Figura 3.31* se muestran los resultados de los μmoles de NO_x eliminados en los ensayos con diferentes humedades de todos los catalizadores y los nitratos medidos experimentalmente. Entre las diferentes humedades se observa que la presencia de nitratos en el agua de lavado es menor según aumenta la HR, lo que es coherente con los resultados de fotoactividad, que disminuye también con el aumento de la misma. De hecho, ambos valores son muy similares, evidenciando que también en presencia de humedad la transformación de NO_x se produce a nitratos en último término.

Tabla 3.10: NO eliminado, NO₂ generado y NO_x eliminado para 1 hora de radiación con diferentes HR (Cond. operacionales: 1.2 L·min⁻¹, 670 µg·m⁻³ NO, depósito de 1.16 mg·cm⁻², 1h radiación UV-Vis).

	HR (%)	NO eliminado (%)	NO ₂ generado (%)	NO _x eliminado (%)
P25	0	93.92	1.54	92.38
	25	92.18	34.38	57.80
	40	91.67	42.33	49.34
	65	87.49	46.06	41.43
P90	0	86.54	0.00	86.54
	25	93.69	22.04	71.65
	40	93.65	31.87	61.78
	65	88.17	46.11	42.07
Aldrich	0	91.38	5.59	85.78
	25	94.31	35.37	58.94
	40	91.48	40.38	51.10
	65	88.72	43.49	45.22
PC105	0	88.43	0.06	88.37
	25	93.75	18.59	75.16
	40	88.12	25.11	63.00
	65	88.43	39.84	45.01
Hombikat	0	91.16	1.80	89.36
	25	93.70	4.85	88.86
	40	89.34	2.79	86.55
	65	90.19	19.37	70.81
Kronos	0	93.55	0.00	93.55
	25	93.18	5.44	81.70
	40	87.63	4.55	83.08
	65	91.02	6.28	84.74
PC500	0	90.94	0.00	90.94
	25	93.45	11.65	81.79
	40	92.42	13.07	79.35
	65	89.31	21.66	67.65

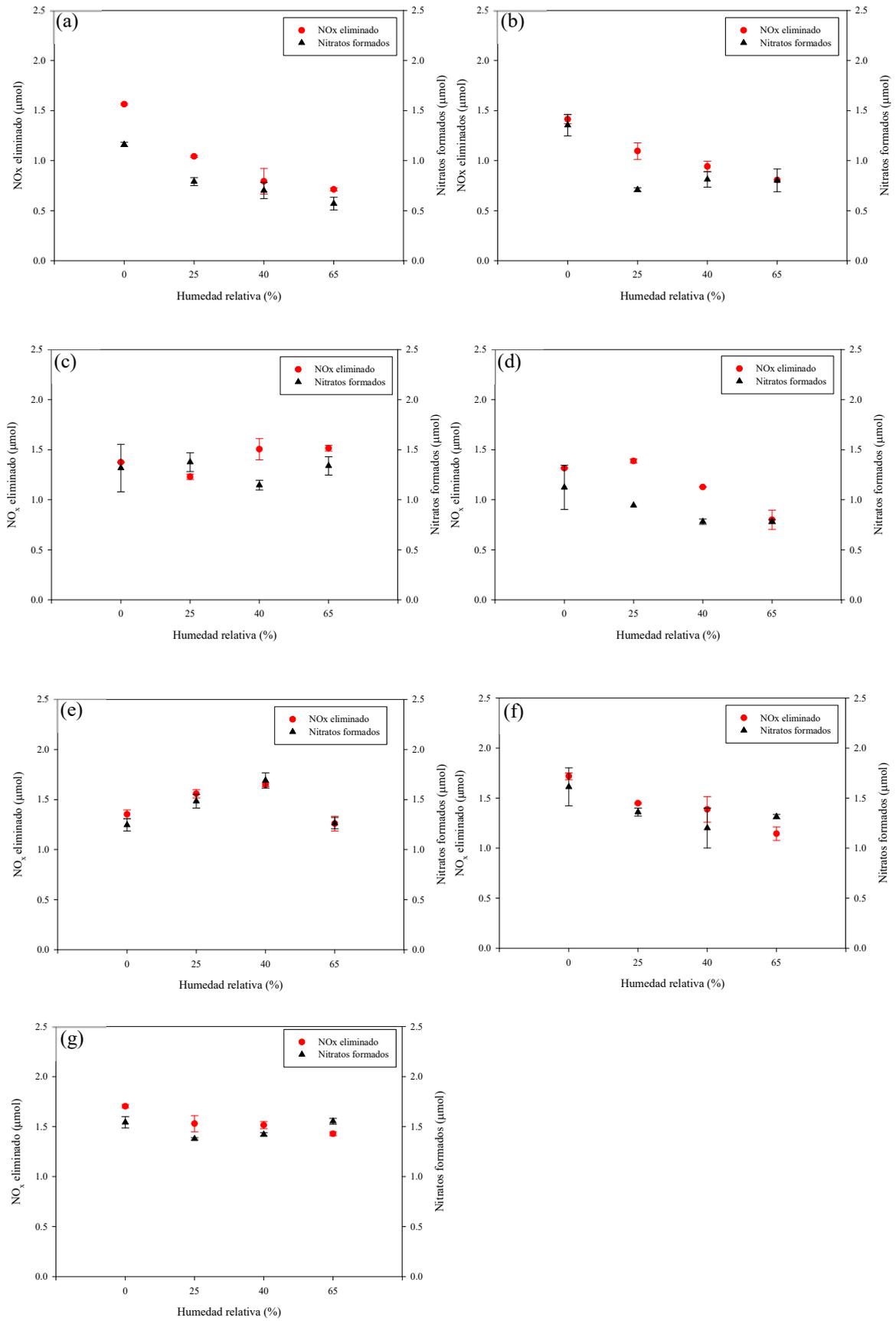


Figura 3.31: NO_x eliminado y nitratos formados de catalizadores con diferentes humedades: (a) P25, (b) Aldrich, (c) P90, (d) PC105, (e) Hombikat, (f) PC500 y (g) Kronos (Cond. operacionales: $1.2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $670 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} \text{ NO}$, 1h radiación UV-Vis, depósito de $1.16 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Para comprobar el comportamiento de los catalizadores con un mayor tiempo de radiación, se han realizado ensayos de 24 horas con 65% HR (*Figura 3.32*). Además de los catalizadores que alcanzaban el equilibrio dentro de las 24 horas con 0% HR (*Figura 3.24*), P25, Aldrich y PC105, en este caso, se suma P90, que estaba muy próximo, y dos de los catalizadores con alta superficie, PC500 y Hombikat. Kronos sigue manteniendo su capacidad de oxidación de NO_x tras 24 horas. Apoyándonos en los resultados mostrados en la *Tabla 3.11*, se observa que el tiempo de establecimiento del equilibrio para P25 y PC105 es más o menos igual que para 0% HR, sin embargo, eliminan 1.7 y 3.4 veces menos NO_x, respectivamente. Aldrich, PC500 y Hombikat ven reducido el tiempo de equilibrio significativamente. Esto puede estar relacionado con la mayor capacidad de adsorber agua de estos materiales mostrada en la *Tabla 3.12*. Aldrich es el que adsorbe mayor cantidad mostrando la más baja eliminación de NO_x, por debajo de 3 μmoles. Hombikat y PC500, que son los siguientes catalizadores en adsorción de agua, presenta también una importante reducción en su capacidad de eliminación de NO_x con respecto a 0% HR, eliminando 2.48 y 4.22 μmoles, respectivamente. P90 retrasa el estado de equilibrio hasta las 18 horas, eliminando 6.88 μmoles de NO_x. Destacadamente, Kronos es el que muestra un mejor comportamiento, eliminando 15.77 μmoles. Por tanto, de mayor a menor capacidad de eliminación de NO_x, se obtiene: Kronos > P90 > P25 > PC500 > PC105 > Hombikat > Aldrich. En relación a la cantidad de NO_x eliminado con 0% y 65% HR, los catalizadores que ven más reducida su capacidad de eliminación, son PC500 y Hombikat, catalizadores con área superficial elevada y con gran capacidad para adsorber agua. En presencia de humedad, el agua compite con las moléculas del contaminante por los centros activos del fotocatalizador, lo que hace que el proceso fotocatalítico se vea perjudicado (*Ballari, Hungerb, Hüskena, & Brouwers, 2010*). Kronos a pesar de tener una gran superficie, se sale de esta tendencia, posiblemente sus diferencias en composición superficial, con especies carbonosas a las que se atribuye su actividad en el visible, tengan relación con este comportamiento.

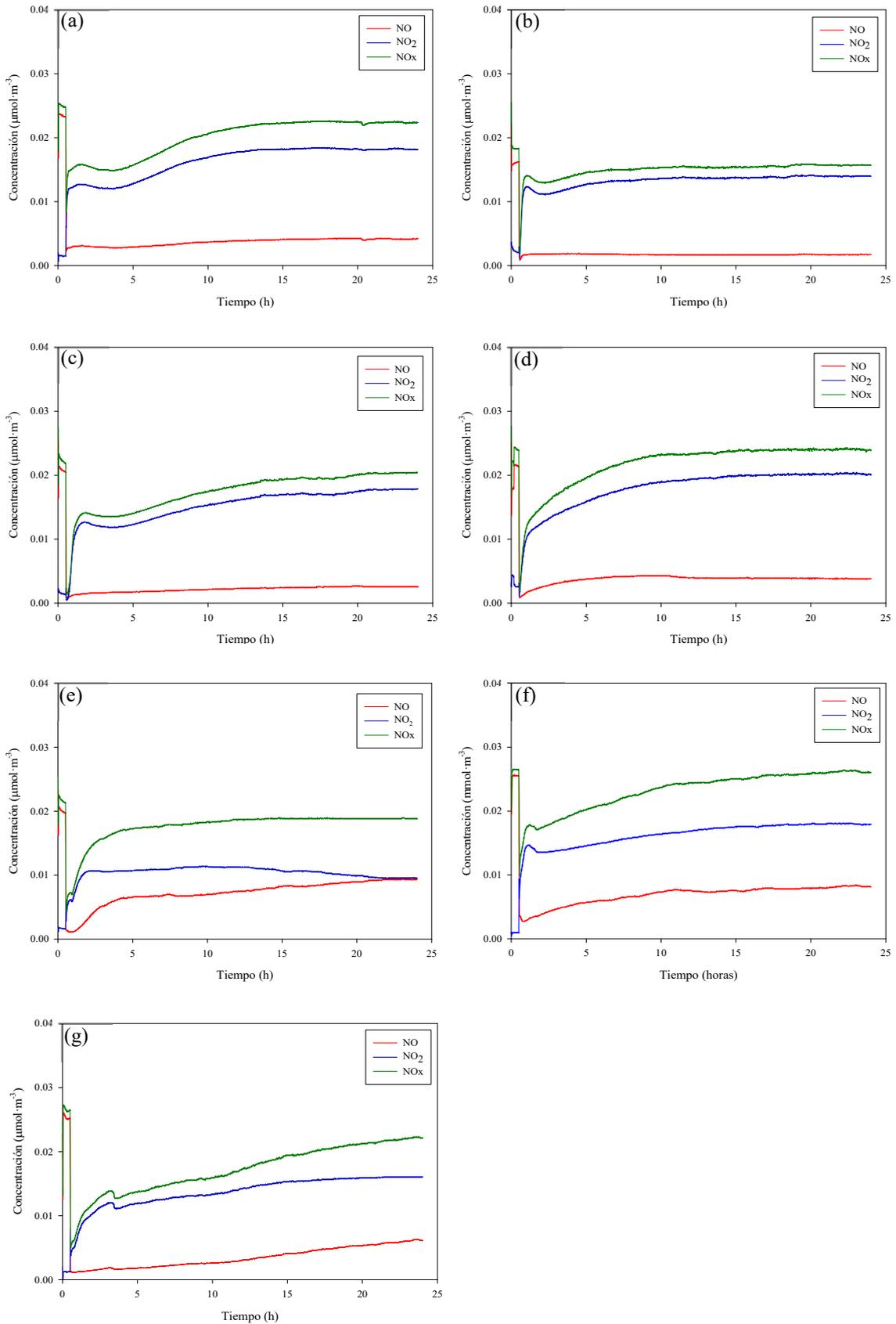


Figura 3.32: Perfil de concentración de NO, NO₂ y NO_x de los diferentes catalizadores con 24 horas de radiación UV-Vis: (a) P25, (b) Aldrich, (c) P90, (d) PC105, (e) Hombikat, (f) PC500 y (g) Kronos (Cond. operacionales: 1.2 L·min⁻¹, 670 µg·m⁻³ NO, 65% HR, depósito de 1.16 mg·cm⁻²).

Tabla 3.11: NO eliminado, NO₂ generado y NO_x eliminado 65% HR para diferentes catalizadores comerciales.

Catalizador	Tiempo de equilibrio establecido	NO eliminado (μmol)	NO ₂ generado (μmol)	NO _x eliminado (μmol)
P25	12 horas	17.22	11.26	5.97
P90	18 horas	23.88	17.00	6.88
Aldrich	6 horas	6.23	4.19	2.04
PC105	10 horas	12.85	9.10	3.76
Hombikat	5 horas	5.39	2.90	2.48
Kronos	-	37.45	21.69	15.77
PC500	10 horas	13.04	8.82	4.22

Tabla 3.12: Adsorción de vapor de agua para los catalizadores comerciales.

Catalizador	Aumento de masa (%)	Aumento de masa por unidad de superficie (mg·m ⁻²)
P25	1.73	0.35
P90	1.10	0.12
Aldrich	4.36	1.00
PC105	2.78	0.35
Hombikat	14.50	0.72
Kronos	13.05	0.50
PC500	17.00	0.47
Kemira	0.45	0.43

En la *Figura 3.33* se muestran los nitratos medidos y los NO_x transformados según el balance de materia para el nitrógeno. Se observa lo mismo que en el caso de los catalizadores sin humedad (*Figura 3.26*), la diferencia entre ambos valores es del mismo orden de magnitud. Los nitratos medidos son ligeramente menores que los teóricos, sobre todo para los catalizadores con mayor área superficial. Esto puede ser debido a que hay especies que se quedan adsorbidas en el catalizador, no siendo arrastradas por el agua de lavado (*Mikhaylov, y otros, 2009; Sivachandiran, Thevenet, Rousseau, & Bianchi, 2016*).

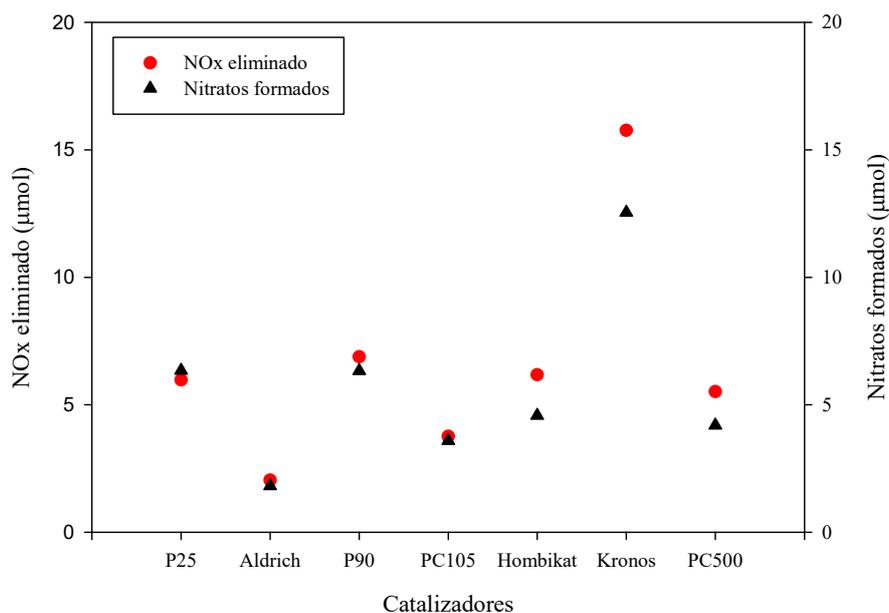


Figura 3.33: NO_x eliminado de cada catalizador hasta tiempo de equilibrio (máx. 24 h) y nitratos formados (Cond. operacionales: 1.2 L·min⁻¹, 670 μg·m⁻³ NO, 65% HR, radiación UV-Vis depósito de 1.16 mg·cm⁻²).

Comparando los μmoles eliminados con distintos tiempos de radiación con 65% HR al igual que se analizó para 0% HR (Figura 3.25), se observa claramente la diferencia de comportamiento de los fotocatalizadores comerciales ensayados. En contraposición a lo que se mostraba para 0% HR, 5 horas de radiación permite discriminar algunos fotocatalizadores con mejor comportamiento, mostrando Aldrich y Hombikat peores resultados a ese tiempo de análisis, coincidente con el tiempo de equilibrio de este último. Para 10 horas de radiación, las diferencias son notables, mostrándose que PC105 y PC500 ya han llegado al estado de equilibrio. Aldrich ya ha establecido su estado de equilibrio, mostrando una eliminación muy baja. P90 y P25 muestran comportamientos similares, siendo Kronos el catalizador más destacado con una mayor capacidad de eliminación de NO_x. Analizando los fotocatalizadores en el tiempo de equilibrio (máximo 24 horas), P90 y Kronos son los que consiguen eliminar NO_x en mayor medida, aunque éste último destaca por eliminar prácticamente el doble. Kronos presenta una mayor capacidad para eliminar NO_x en todos los tiempos estudiados.

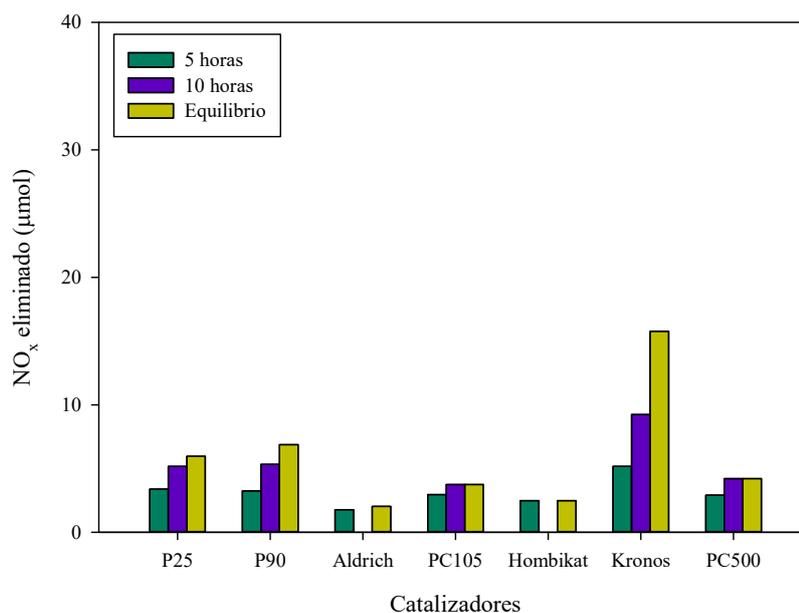


Figura 3.34: Comparativa de NO_x eliminado para los catalizadores comerciales para distintos tiempos de radiación con 65% HR.

3.4.3.2 Influencia de la concentración inicial del gas contaminante

Se ha estudiado la influencia de la concentración inicial de NO en el proceso de oxidación fotocatalítica para todos los fotocatalizadores. Según se muestra en la *Tabla 3.13*, tanto el porcentaje de NO eliminado como el de NO₂ generado no muestran diferencias significativas, entando en la mayoría de los casos por encima de 85% y por debajo del 8%, respectivamente. A pesar de que los resultados son similares para todas las condiciones ensayadas, la cantidad de moles oxidada no es la misma ya que la concentración de NO entrante es distinta en cada caso. Por ello, si se analiza el sistema desde un punto de vista másico, la cantidad de NO oxidada (en µmoles) aumenta linealmente con la concentración inicial (*Figura 3.35*). Todos los fotocatalizadores tienen el mismo comportamiento, siendo el número de moles eliminados similar debido a que el tiempo de radiación UV-Vis no es suficiente para observar diferencias notables entre ellos. Analizando los nitratos obtenidos en cada caso (*Figura 3.36*), los resultados respaldan lo esperado, esto es, que la cantidad de nitratos es mayor cuando mayor es el número de moles oxidados. Para todos los fotocatalizadores, los valores de NO_x eliminados y de nitratos medidos son muy parecidos, estando entre 0.5-1 µmoles, 1-1.5 µmoles y por encima de 2 µmoles para 0.335, 0.670 y 1.007 mg·cm⁻², respectivamente.

Tabla 3.13: NO eliminado, NO₂ generado y NO_x eliminado para 1 hora de radiación con diferentes concentraciones iniciales de NO.

	Concentración inicial NO (mg·m⁻³)	NO eliminado (%)	NO₂ generado (%)	NO_x eliminado (%)
P25	0.335	94.04	0.00	94.04
	0.670	93.92	1.54	92.38
	1.007	94.29	0.00	94.29
P90	0.335	84.83	0.39	84.44
	0.670	86.54	0.00	86.54
	1.007	92.13	2.01	90.13
Aldrich	0.335	83.68	0.00	83.68
	0.670	91.38	5.59	85.78
	1.007	92.59	0.00	92.59
PC105	0.335	88.34	0.00	88.34
	0.670	88.43	0.06	88.37
	1.007	92.14	0.00	92.14
Hombikat	0.335	91.89	0.29	91.60
	0.670	91.16	1.80	89.36
	1.007	90.93	1.08	89.85
Kronos	0.335	93.07	0.00	93.07
	0.670	93.55	0.00	93.55
	1.007	95.40	1.42	93.98
PC500	0.335	94.70	0.00	94.70
	0.670	90.94	0.00	90.94
	1.007	95.44	0.00	95.44

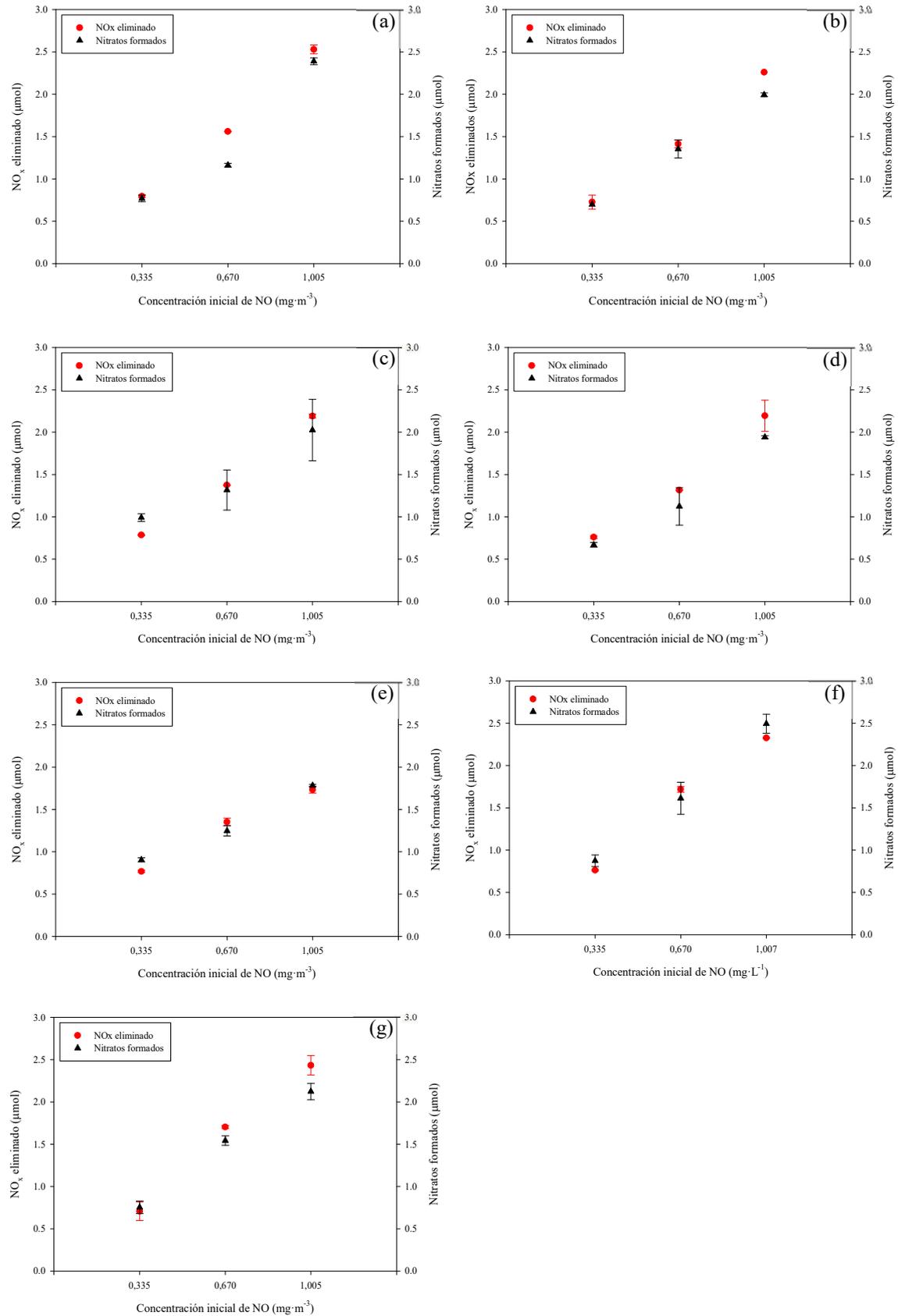


Figura 3.35: NO_x transformado y nitratos formados diferentes concentraciones iniciales de NO sin humedad: (a) P25, (b) Aldrich, (c) P90, (d) PC105, (e) Hombikat, (f) PC500 y (g) Kronos (Cond. operacionales: 1.2 L·min⁻¹, 670 μg·m⁻³ NO, depósito de 1.16 mg·cm⁻², 0% HR, 1h radiación UV-Vis).

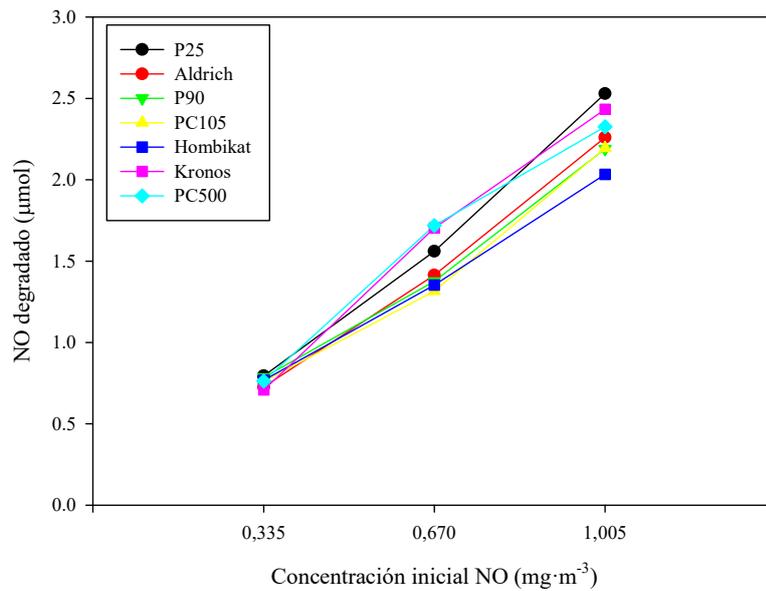


Figura 3.36: Moles degradados con diferentes concentraciones iniciales de NO tras 1 hora de radiación UV-Vis (Cond. operacionales: 1.2 L·min⁻¹, 670 µg·m⁻³ NO, 0% HR, depósito de 1.16 mg·cm⁻²).

Para describir de forma más concreta el comportamiento del sistema para la oxidación del NO con concentraciones variables de este contaminante, en la *Figura 3.37* se muestra la evolución de las especies con el fotocatalizador P25 tras 24 horas de radiación UV-Vis. Se observan ligeras diferencias de comportamiento para el NO, siendo muy notables para el NO₂ y, por consiguiente, los NO_x. El proceso aumenta su velocidad al aumentar la cantidad de NO a eliminar, lo cual provoca que la desactivación del fotocatalizador se produzca más rápidamente según aumente la cantidad de NO inicial a oxidar, hecho que está en concordancia con lo publicado por otros autores (*Ángelo, Andrade, Madeira, & Mendes, 2013*). Según se muestra en la *Tabla 3.14*, los µmoles de NO eliminado, NO₂ generado y NO_x eliminado son muy similares al llegar al estado de equilibrio, hecho esperado porque es el mismo fotocatalizador. Se muestra una diferencia notable en el tiempo del establecimiento del equilibrio, siendo 8, 11 y 22 horas para 0.334, 0.670 y 1.007 mg·m⁻³ de NO, respectivamente. La relación que se produce es lineal en relación a los µmoles de NO_x eliminados con un coeficiente de correlación de 0.96.

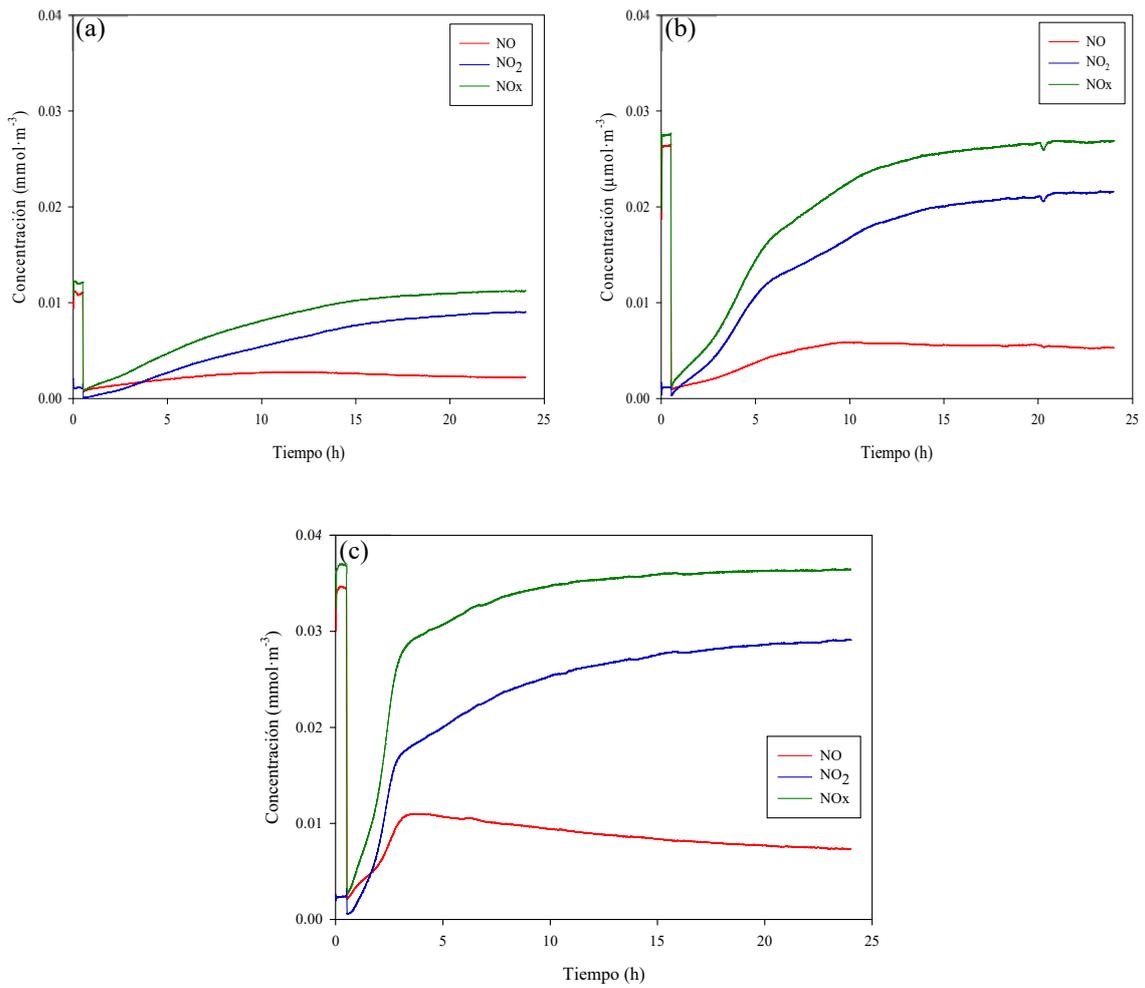


Figura 3.37: Perfil de concentración de NO, NO₂ y NO_x durante 24 horas de radiación UV-Vis de P25 con diferentes concentraciones iniciales de NO. (Cond. operacionales: 1.2 L·min⁻¹, 0% HR, depósito de 1.16 mg·cm⁻²).

Tabla 3.14: Estudio de equilibrio dinámico de P25 con diferentes concentraciones iniciales de NO.

Concentración NO	Tiempo de equilibrio establecido	NO eliminado (μmol)	NO ₂ generado (μmol)	NO _x eliminado (μmol)
334 μg·m ⁻³	22 horas	13.93	7.14	6.78
670 μg·m ⁻³	11 horas	17.83	7.60	10.22
1005 μg·m ⁻³	8 horas	14.67	8.22	6.45

3.4.3.3 Estudio de la influencia del espectro de irradiación

Uno de los principales hándicaps de la fotocatalisis para ser aplicada a mayor escala es su baja actividad en el rango del Vis (400-800 nm), ya que solo el 5% de la radiación solar corresponde a radiación UV (300-400 nm). Este problema se hace todavía más notable en el caso del tratamiento de contaminantes atmosféricos en los que, para la mayoría de aplicaciones, los sistemas fotocatalíticos deberían demostrar su actividad bajo radiación solar. Debido a su importancia se ha probado la actividad de todos los fotocatalizadores bajo radiación Vis.

En la *Figura 3.38* se muestra la actividad de estos fotocatalizadores con radiación Vis para 0% y 65% HR. Según se muestra, en ausencia de humedad, sólo Hombikat, Kronos y PC500 superan el 50% de eliminación tras 1 hora de radiación, destacando la actividad de Kronos por encima del resto. Con 65% HR, la comparativa presenta un comportamiento similar, únicamente disminuyendo ligeramente los porcentajes de eliminación de NO_x obtenidos. Kronos es el que muestra mejores resultados, atribuido esto a la incorporación de carbono en su composición (Patente US2005/0226761A1) (*US Patente n° 0226761A1, 2005*), lo que ha dado lugar a una elevada actividad fotocatalítica en este rango de estudio (*Yin, Komatsu, Zhang, Saito, & Sato, 2007; Tseng, y otros, 2006; Treschev, y otros, 2008*).

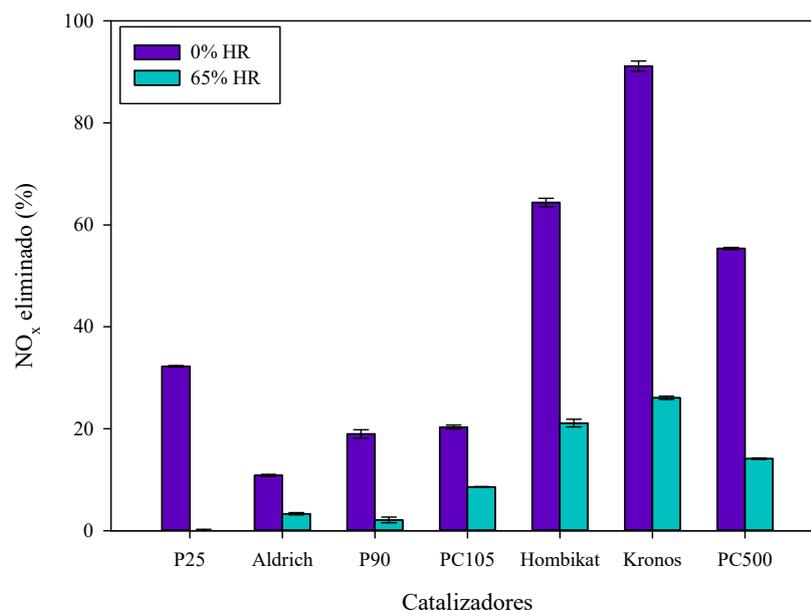


Figura 3.38: Comparación de catalizadores con radiación Vis (Cond. Operacionales: 1.2 L·min⁻¹, 670 μg·m⁻³ NO, depósito de 1.16 mg·cm⁻², 1h radiación).

Teniendo en cuenta que a lo largo de este *Capítulo 3* se ha resaltado la importancia del tiempo de radiación a la hora de eliminar NO_x , en la *Figura 3.39* se muestra el comportamiento de los tres mejores fotocatalizadores con mayor tiempo de radiación (5 horas). Se observan diferencias significativas entre 0% y 65% HR para los distintos fotocatalizadores. En ambos casos, el fotocatalizador Kronos es el que muestra un mejor comportamiento, siendo más destacado para 0% HR, donde consigue eliminar aproximadamente un 70% de NO_x . Para 65% HR, la disminución es notable, estando en torno al 27% de eliminación. Hombikat y PC500 muestran una ligera actividad fotocatalítica, pero no suficiente como para considerarse eficientes fotocatalizadores en estas condiciones de estudio. Tal y como ya han demostrado otros autores (*US Patente n° 0226761A1, 2005; Zabek, Eberl, & Kisch, 2009*), Kronos es de los catalizadores comerciales que mejor comportamiento presentan bajo radiación Vis.

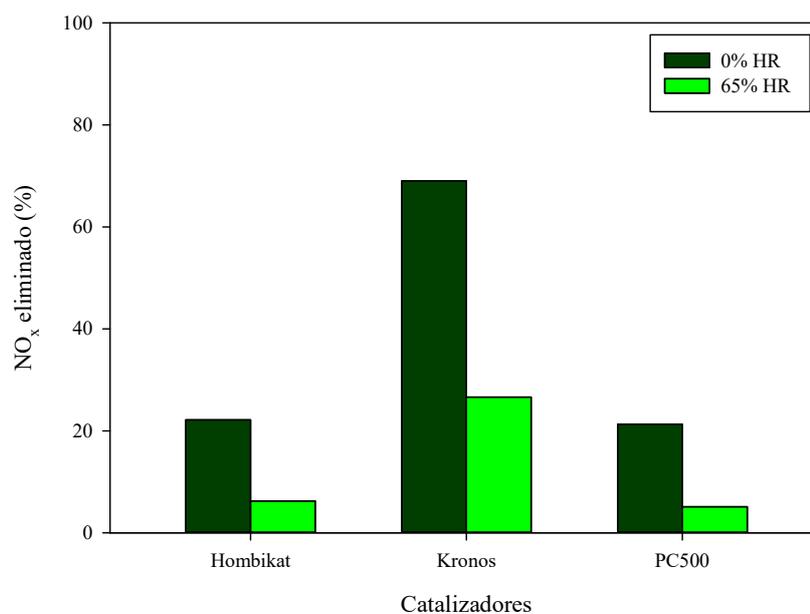


Figura 3.39: Comparación de catalizadores con 5 horas de radiación Vis (Cond. operacionales: 1.2 L·min⁻¹, 670 μg·m⁻³ NO, depósito de 1.16 mg·cm⁻²).

3.4.4 Estudio de la reutilización del depósito

Para que los materiales fotocatalíticos puedan tener aplicación industrial es necesario demostrar que el fotocatalizador mantiene su actividad tras varios ciclos de reutilización. Actualmente tiene una importancia relevante ya que, si no pudiese reutilizarse, la viabilidad de este tratamiento sería prácticamente nula. La desactivación del fotocatalizador es uno de los principales problemas que presentan los tratamientos fotocatalíticos (Carp, Huisman, & Reller, 2004; Sánchez, Peral, & Litter, 2001), por lo que se va a estudiar la posibilidad de alargar el tiempo de vida útil de los mismos con lavados intermedios.

En la *Figura 3.40* se muestran los resultados de NO_x eliminado para 5 catalizadores estudiados (P25, P90, Hombikat, Kronos y PC500) durante diez ciclos de reutilización con 0% y 65% HR con 1 hora de radiación y lavados intermedios. Analizando los datos se observa que en todos los catalizadores se mantiene prácticamente constante el porcentaje de NO_x eliminado a lo largo de los 10 ciclos según las condiciones de humedad ensayadas. Las diferencias obtenidas entre el ciclo 1 y el ciclo 10 para cada fotocatalizador son menores al 3%. Con esto se demuestra que la limpieza de los depósitos entre ciclos permite que la eficiencia de los fotocatalizadores no disminuya. Se ha observado que los depósitos no pierden masa a pesar de los continuos lavados.

Con el fin de destacar aún más la importancia de los lavados a la hora de retrasar la pérdida de actividad del catalizador, en la *Figura 3.41* se muestra la comparativa de los μ moles eliminados para los 5 catalizadores tras 10 horas de radiación con y sin lavados intermedios. La *Figura 3.41a* muestra los resultados obtenidos para los ensayos sin humedad, mostrándose en todos los casos, que los NO_x eliminados son mayores al final de la hora 10 de radiación con lavados intermedios. Las diferencias entre μ moles eliminados son mayores para los catalizadores de menor área superficial (P25 y P90). La *Figura 3.41b* muestra los resultados para 65% HR. Al igual que en ausencia de humedad, la limpieza de los depósitos tras cada hora de radiación favorece la no desactivación de los fotocatalizadores. En este caso, las diferencias son mayores para los catalizadores Hombikat y PC500, los cuales empeoraban significativamente en estas condiciones de estudio. Tal y como han mencionado otros autores (Ángelo J. , Andrade, Madeira, & Mendes, 2013; Ohko, Nakamura, Negishi, Matsuzawa, & Takeuchi, 2009; Folli, Campbell, Anderson, & Macphee, 2011), la acumulación de HNO₃ perjudica la eficiencia fotocatalítica de los depósitos, por lo que, al realizar el lavado, la superficie se mantiene

libre de esas especies perjudiciales, lo que favorece que el proceso fotocatalítico se realice de forma óptima.

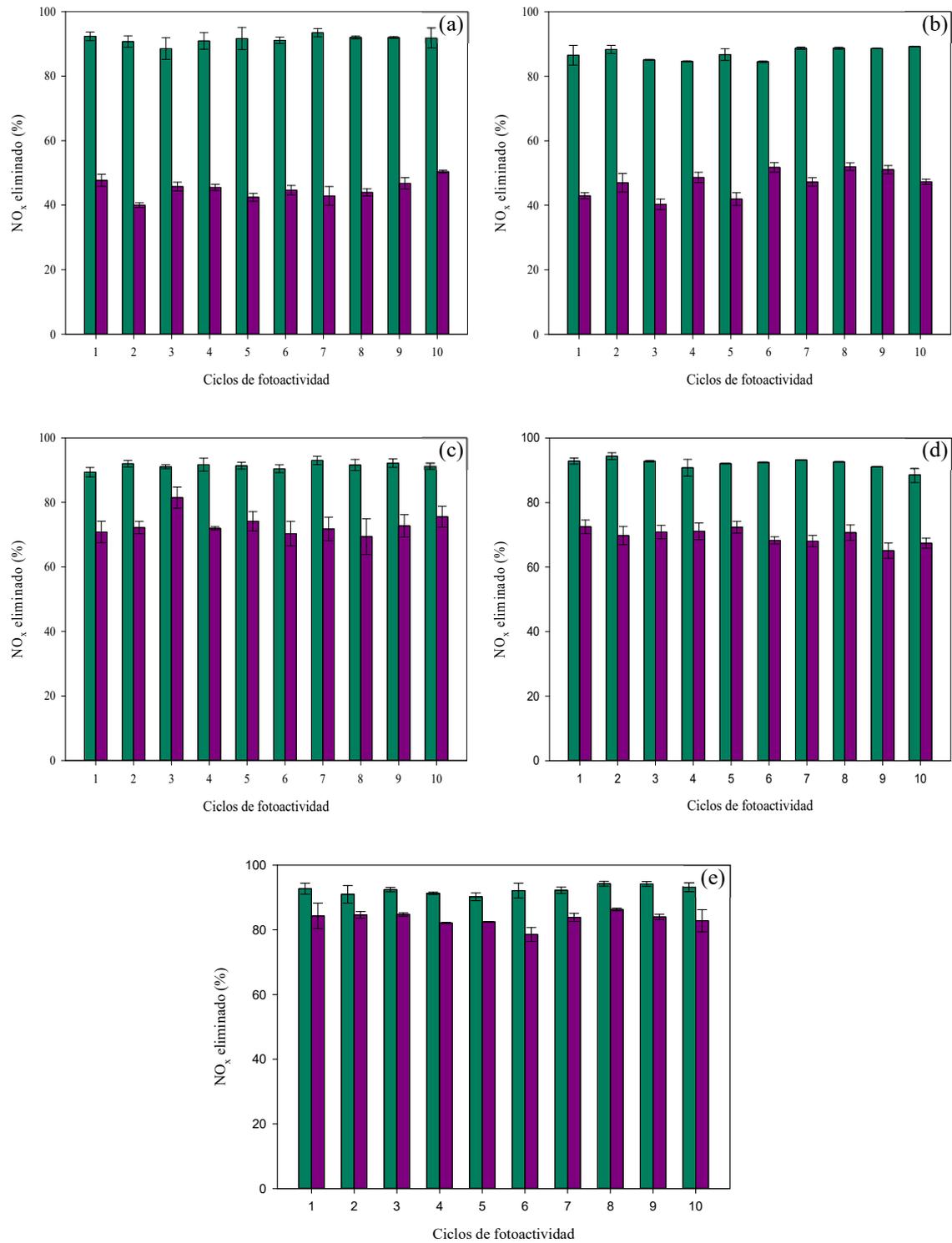


Figura 3.40: Reusos para distintos fotocatalizadores con 0% (azul verdoso) y 65% (violeta) HR: P25 (a), P90 (b), Hombikat (c), PC500 (d) y Kronos (e).

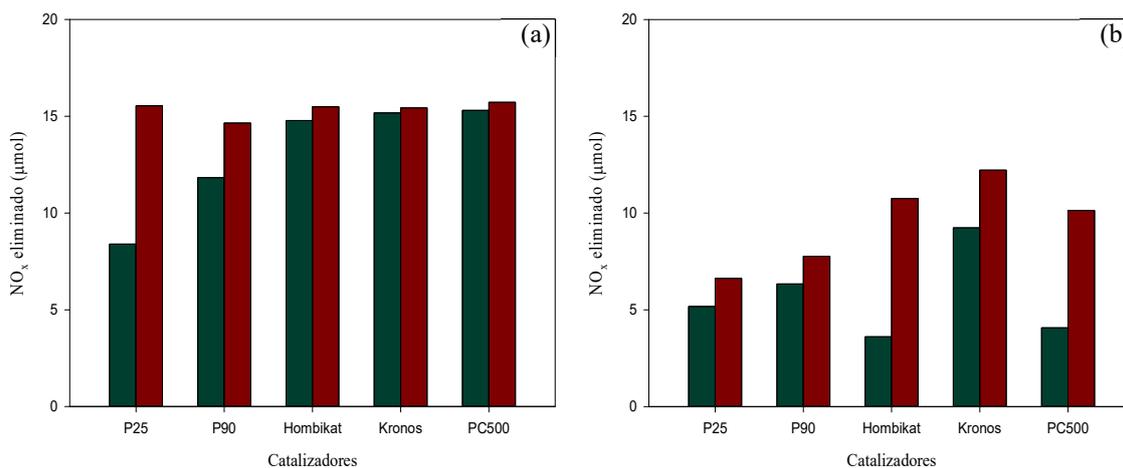


Figura 3.41: Comparación de catalizadores con 10 horas de radiación sin lavado intermedio (verde oscuro) y con lavado intermedio (morado): 0% HR (a) y 65% HR (b) (Cond. operacionales: 1.2 L·min⁻¹, 670 μg·m⁻³ NO, depósito de 1.16 mg·cm⁻²).

3.4.4.1 Desactivación de Kronos

Para asegurar un comportamiento adecuado de Kronos en posibles ambientes reales y teniendo en cuenta que otros autores han afirmado la pérdida de la actividad de este fotocatalizador en el rango del Vis (Zabek, Eberl, & Kisch, 2009; Quesada-Cabrera, Mills, & O'Rourke, 2014), se procede a estudiar la desactivación de este fotocatalizador.

En la Figura 3.42 se muestra la evolución de una serie de sucesivos ciclos de fotoactividad de 5 horas con lavados intermedios, para 65% HR con radiación UV-Vis y para 0% y 65% HR con radiación Vis. En la Figura 3.42a se muestra que el porcentaje de NO_x eliminado durante los reusos con radiación UV-Vis se mantiene prácticamente invariable, sin cambios significativos. En la Figura 3.42b se observa que el fotocatalizador pierde ligeramente su actividad tras 5 ciclos con 0% HR y radiación Vis, aunque mantiene el porcentaje de NO_x eliminado por encima del 40%. Al realizarle una limpieza a la superficie del catalizador (flujo de aire con radiación UV durante 48 horas), la pérdida de actividad en el rango del Vis es significativa, disminuyendo la eliminación de NO_x por debajo del 25%. Esto puede ser debido a que se oxidan las especies carbonáceas que están presentes en la superficie del catalizador (Zabek, Eberl, & Kisch, 2009; Quesada-Cabrera, Mills, & O'Rourke, 2014), lo que provoca que Kronos muestre un comportamiento similar a sus homólogos (Hombikat y PC500), los cuales son también 100% anatasa. Un comportamiento semejante se muestra cuando se realizan los ciclos de fotoactividad con radiación Vis en presencia de humedad (Figura 3.42c). En este caso, el

porcentaje de NO_x disminuye con respecto a la *Figura 3.42b*, empeorando la fotoactividad en presencia de humedad. Al igual que para 0% HR, se observa una ligera disminución del porcentaje de NO_x eliminado desde el ciclo 1 hasta el ciclo 5, aunque no supera el 8% de pérdida de actividad. Se demuestra que Kronos pierde ligeramente su actividad en el Vis, independientemente de la HR, y no en el UV con sucesivos reusos.

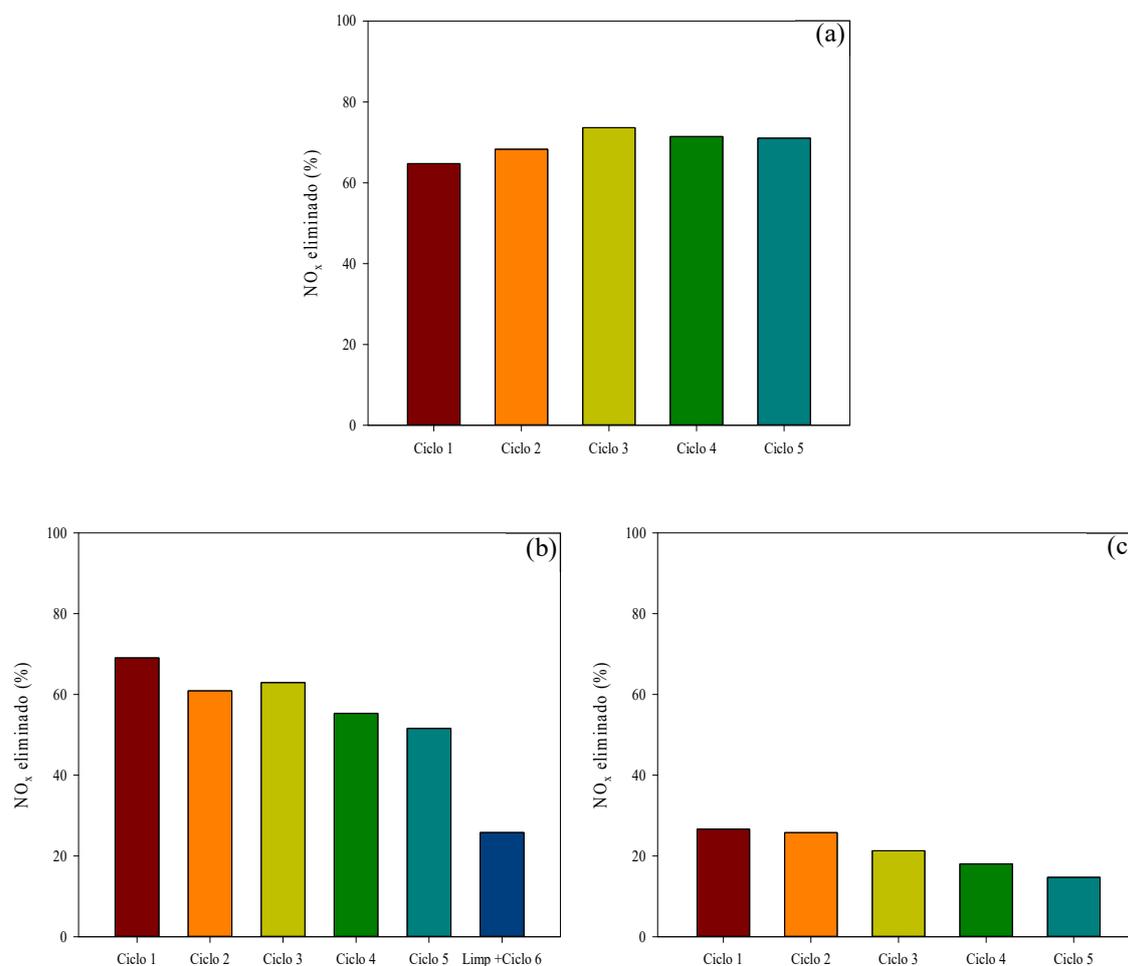


Figura 3.42: NO_x eliminado de Kronos con diferentes ciclos de fotoactividad: 65% HR UV-Vis (a), 0% HR Vis (b) y 65% HR Vis (c) (Cond. operacionales: 1.2 L·min⁻¹, 670 μg·m⁻³ NO, depósito de 1.16 mg·cm⁻², 5h de radiación).

Teniendo en cuenta que, al realizar la limpieza del catalizador, la actividad del mismo ha disminuido notablemente, en la *Figura 3.43* se muestra el porcentaje de NO_x eliminado para Kronos con radiación UV-Vis y Vis con limpiezas intermedias para estudiar el efecto de las mismas en ambos rangos. Se observa que la limpieza con aire y radiación ha provocado la pérdida de actividad del catalizador en el rango del Vis, pero no en el rango del UV-Vis. Queda de manifiesto que, con este proceso, se está reduciendo

la presencia de las especies carbonosas en la superficie del catalizador, lo que da lugar a su pérdida de actividad en el Vis (*Quesada-Cabrera, Mills, & O'Rourke, 2014*). Se concluye que la presencia de especies carbonáceas superficiales son las responsables de la mayor eficiencia fotocatalítica del catalizador Kronos, probablemente debido a un mecanismo de fotosensibilización superficial.

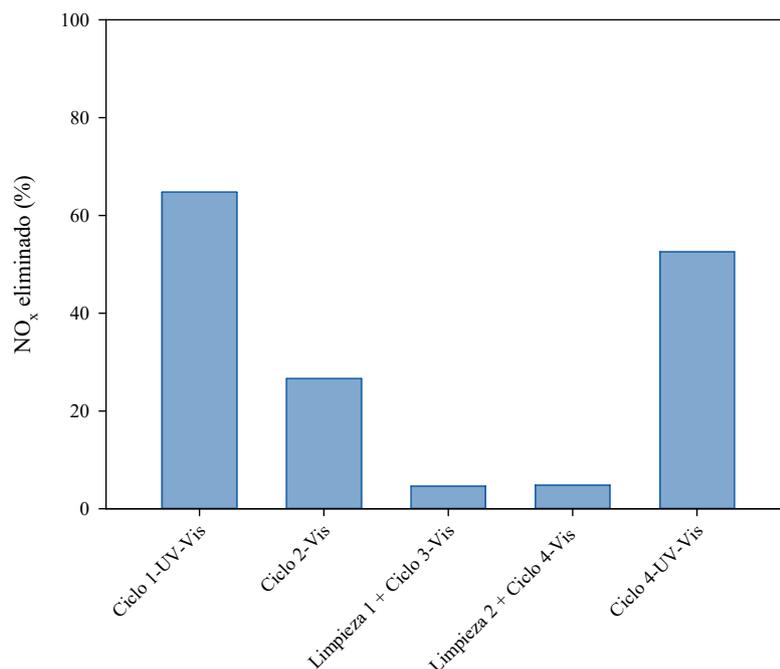


Figura 3.43: Fotoactividad de Kronos tras sucesivos ensayos de radiación UV-Vis y Vis con limpiezas intermedias (Cond. Operacionales: $1.2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $670 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} \text{ NO}$, depósito de $1.16 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, 65% HR, 5h radiación).

Analizando los espectros de reflectancia difusa inicial de Kronos y tras ser sometido al tratamiento mostrado anteriormente (*Figura 3.44*), se observa una ligera modificación de la absorción en la región del Vis. *Zabek et. al* (*Zabek, Eberl, & Kisch, 2009*) y *Quesada-Cabrera et. al* (*Quesada-Cabrera, Mills, & O'Rourke, 2014*) atribuyen esta modificación a la eliminación de las especies carbonosas de la superficie, las cuales son las que le dan el color amarillento y su actividad en el Vis.

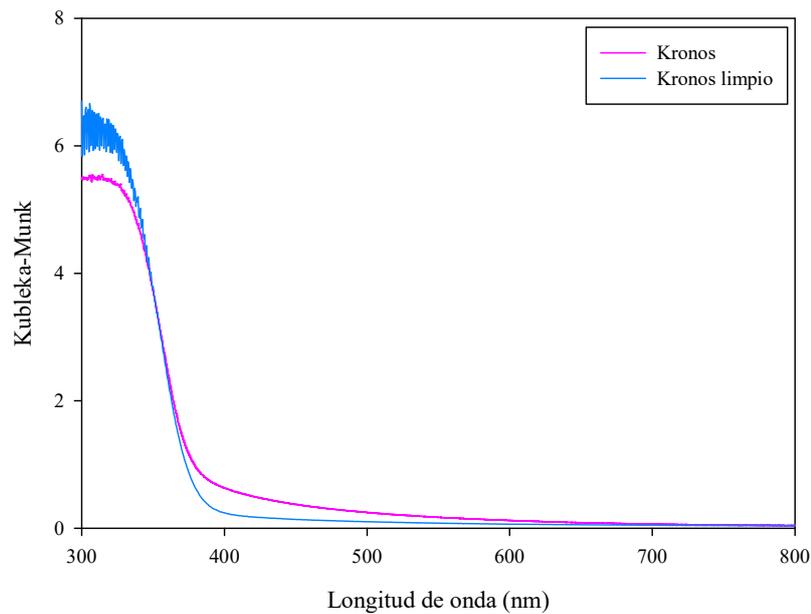


Figura 3.44: Espectros de reflectancia difusa de Kronos inicial y tras tratamiento de limpieza a la superficie.

3.5 CONCLUSIONES

Las conclusiones relativas al *Capítulo 3* de esta *Tesis Doctoral* son:

- La fotocatalisis heterogénea se postula como un tratamiento atractivo para la oxidación de NO_x de la atmósfera tras los excelentes resultados obtenidos con catalizadores basados en TiO_2 .
- Se confirma que el mecanismo de eliminación de NO_x es su oxidación a ácido nítrico.
- Los depósitos obtenidos sobre placas de vidrio borosilicato muestran una mayor continuidad en las capas para los fotocatalizadores que exhiben una menor superficie específica y, consecuentemente, un mayor tamaño promedio de partícula.
- El tiempo de radiación se establece como parámetro primordial en la oxidación de NO para un análisis exhaustivo de la eficiencia fotocatalítica, siendo necesario alcanzar el equilibrio dinámico (o desactivación) para una correcta comparativa de las capacidades de eliminación de NO_x de los distintos materiales.
- Los procesos de fotólisis y adsorción no tienen una relevancia destacada en la oxidación de NO por fotocatalisis heterogénea basada en TiO_2 .

○ El proceso de oxidación de NO es más eficiente cuanto mayor es la carga de catalizador expuesta a la radiación durante largos periodos. La carga de 1.16 mg·cm⁻² es óptima para el análisis de los catalizadores, no mostrando mayores cargas mejoras significativas.

○ Los fotocatalizadores con mayor área superficial ofrecen mejores resultados en ausencia de humedad. Hecho que hace que los catalizadores 100% anatasa ofrezcan los mejores resultados, seguidos de la combinación anatasa-rutilo.

○ La presencia de fase rutilo en un amplio intervalo en combinación con fase anatasa en el TiO₂ no afecta negativamente al proceso de oxidación de NO_x, manteniendo la eficiencia fotocatalítica.

○ La presencia de humedad disminuye las eficiencias fotocatalíticas obtenidas en el proceso y acorta los tiempos de establecimiento del equilibrio. Los catalizadores que más disminuyen su capacidad de eliminación de NO_x con respecto a las mostradas a 0% HR son los que presentan mayor adsorción de agua, Aldrich, PC500 y Hombikat. Kronos se presenta como una excepción dentro de los catalizadores con alta superficie y es el mejor en presencia de humedad, seguido de lejos por P90, que presenta la más baja adsorción de agua.

○ La desactivación es más rápida según aumenta la cantidad inicial de contaminante en el sistema.

○ Los lavados permiten restablecer la capacidad fotocatalítica de los materiales.

○ Kronos es el fotocatalizador comercial con mejores resultados fotocatalíticos con radiación Vis, debido principalmente a la presencia de especies carbonáceas en su superficie. Sin embargo, si se degradan éstas, la pérdida de actividad en el Vis es completa.

3.6 BIBLIOGRAFÍA

- Ambrus, Z., Mogyorósi, K., Szalai, A., Alapi, T., Demeter, K., Dombi, A., & Sipos, P. (2008). *Low temperature synthesis, characterization and substrate-dependent photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ with tailor-made to anatase ratio*. Applied Catalysis A: General, 340, 153-161.
- Ângelo, J., Andrade, L., Madeira, L. M., & Mendes, A. (2013). *An overview of photocatalysis phenomena applied to NO_x abatement*. Journal of environmental management, 129, 522-539.
- Araña, J., Doña Rodríguez, J., Portillo-Carrizo, D., Fernández Rodríguez, C., González Díaz, O., Navío, J., & Macías, M. (2010). *Photocatalytic degradation of phenolic compounds with new TiO₂ catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 100, 346-354.
- Ballari, M., Hungerb, M., Hüskena, G., & Brouwers, H. (2010). *Modelling and experimental study of the NO_x photocatalytic degradation employing concrete pavement with titanium dioxide*. Catalysis Today, 151, 71-76.
- Barrett, E. P., Joyner, L. G., & Halenda, P. P. (1971). *The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms*. Journal of the American Chemical Society (73), 373-380.
- Buseck, P., Cowley, J., & Eyring, L. (1992). *High Resolution Transmission Electron Microscopy and Associated Techniques*. Oxford: Oxford Science Publications.
- Candal, R. J., Rodríguez, J., Colón, G., Gelover, S., Vigil Santos, E., Jimenez González, A., & y Blesa, M. A. (2001). *Materiales para fotocatalisis y electrocatalisis*. En M. A. Blesa, Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea.
- Carp, O., Huisman, C., & Reller, A. (2004). *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*. Progress in Solid State Chemistry, 32, 33-177.
- Chin, S., Park, E., Kim, M., Jeong, J., Bae, G.-N., & Jurng, J. (2011). *Preparation of TiO₂ ultrafine nanopowder with large surface area and its photocatalytic activity for gaseous nitrogen oxides*. Powder Technology, 206, 306-311.
- Dalton, J., Janes, P., Jones, N., Nicholson, J., Hallam, K., & Allen, G. (2002). *Photocatalytic oxidation of NO_x gases using TiO₂: a surface spectroscopic approach*. Environmental Pollution, 120, 415-422.
- Dillert, R., Ralf, Stötzner, J., Engela, A., & Bahnemann, D. W. (2012). *Influence of inlet concentration and light intensity on the photocatalytic oxidation of nitrogen(II) oxide at the surface of Aeroxide® TiO₂ P25*. Journal of Hazardous Materials, 211-212, 240-246.
- Douglas, A. S., & James, J. L. (1994). *Análisis instrumental*. McGraw-Hill 4^o edición.

- Edington, J. (1974). *Practical Electron Microscopy in Material Science*. Cambridge: Macmillan.
- Espino Estévez, M. R. (2016). *Modificación, soporte y optimización de catalizadores basados en óxido de titanio altamente fotocatalítico para procesos fotocatalíticos en fase acuosa y gaseosa*. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.
- Espino-Estévez, M. R., Fernández-Rodríguez, C., González-Díaz, O. M., Navío, J. A., Fernández-Hevia, D., & Doña-Rodríguez, J. M. (2015). *Enhancement of stability and photoactivity of TiO₂ coatings on annular glass reactors to remove emerging pollutants from waters*. *Chemical Engineering Journal*, 279, 488–497.
- Espino-Estévez, M., Fernández-Rodríguez, C., González-Díaz, O., Araña, J., Espinós, J., Ortega-Méndez, J., & Doña-Rodríguez, J. (2016). *Effect of TiO₂-Pd and TiO₂-Ag on the photocatalytic oxidation of diclofenac, isoproturon and phenol*. *Chemical Engineering Journal*, 298, 82-95.
- Folli, A., Campbell, S. B., Anderson, J. A., & Macphee, D. E. (2011). *Role of TiO₂ surface hydration on NO oxidation photo-activity*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 220, 85-93.
- Gerischer, H., & Heller, A. (1991). *The role of oxygen in photooxidation of organic molecules on semiconductor particles*. *Journal of Physical Chemistry*, 95, 5261-5267.
- Goldstein, J., Romig Jr, A., Newbury, D., Lyman, C., Echlin, P., Fiori, C., & Lifshin, E. (1992). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. New York-London: Plenum Press.
- Gonzalez, R., Hernández, P., Robles, H., Dorantes, R., & Arce, E. (2008). *Sonochemical synthesis of nanostructured anatase and study of kinetics among phases transformation of coarsening as a function of heat treatment conditions*. *Journal of the European Ceramic Society*, 28, 1585-1594.
- Halsey, G. (1948). *Physical Adsorption on Non-Uniform Surfaces*. *The Journal of Chemical Physics* (16), 931.
- Hart, H., Craine, L. E., Hart, D. J., & Hadad, C. M. (2007). *Química Orgánica* (12^a ed.). Madrid, España: McGraw-Hill.
- Hirsch, P., Howie, A., Nicholson, R., Pashley, D., & Whelan, M. (1997). *Electron Microscopy of Thin Crystals*. Nueva York: Krieger.
- Hüsken, G., Hunger, M., & Brouwers, H. (2009). *Experimental study of photocatalytic concrete products for air purification*. *Building and Environment*, 44, 2463–2474.
- Imelik, B., & Vedrine, C. (1994). *Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts*. Nueva York: Plenum Press.

- ISO 22197-1:2007-Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) *Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials - Part 1: Removal of nitric oxide.*
- Jeong, J., Jurng, J., Jin, S., & Kim, Y. (2008). *Optimization of the removal efficiency of nitrogen oxides in the air using a low-pressure Hg lamp.* Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 197, 50-54.
- Kordouli, K., Dracopoulos, T., Vaimakis, T., Bourikas, K., Lycorughiotis, A., & Kordulis, C. (2015). *Comparative study if phase transition and textual changes upon calcination of two comercial titania samples: A pure anatase and a mixed anatase-rutile.* Journal of Solid State Chemistry, 232, 42-49.
- Kottim, G. (1969). *Reflectance Spectroscopy.* New York, USA: Springer Verlag.
- Kubelka, P., & Munk, F. (1931). *Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche.* Z. Tech. Phys., 12, 593-601.
- Lasek, J., & Yi-Hui Yu, W. J. (2013). *Removal of NO_x by photocatalytic processes.* Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 14, 29-52.
- Mark, P. (1967). *Electronic Surface States of Ionic Lattices.* Catalysis Reviews, 1, 165-206.
- Martinez, Thomas, Bertron, A., Ringot, E., & Escadeillas, G. (2011). *Degradation of NO using photocatalytic coatings applied to different substrates.* Building and Environment, 46, 1808–1816.
- Mechiakh, R., Sedrine, N. B., Karyaoui, M., & Chtourou, R. (2011). *Annealing temperature effect on the properties of mercury-doped TiO₂ films prepared by sol-gel cating technique.* Applied Surface Science, 257, 5529-5534.
- Mikhaylov, R., Lisachenko, A., Shelimov, B., Kazansky, V., Martra, G., Alberto, G., & Coluccia, S. (2009). *FTIR and TPD Analysis of Surface Species on a TiO₂ Photocatalyst Exposed to NO, CO, and NO-CO Mixtures: Effect of UV-Vis Light Irradiation.* Journal Physical Chemistry C, 113, 20381-20387.
- Mills, A., & Elouali, S. (2015). *The nitric oxide ISO photocatalytic reactor system: Measurement of NO_x removal activity and capacity.* Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 305, 29-36.
- Newbury, D., Joy, D., Echlin, P., & Fiori, C. G. (1986). *Advanced Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis.* New York: Plenum Press.
- Ohko, Y., Nakamura, Y., Fukuda, A., Matsuzawa, S., & Takeuchi, K. (2008). *Photocatalytic oxidation of nitrogen dioxide with TiO₂ thin films under continuous UV-Light illumination.* The Journal of Physical Chemistry C, 112, 10502-10508.
- Ohko, Y., Nakamura, Y., Negishi, N., Matsuzawa, S., & Takeuchi, K. (2009). *Photocatalytic oxidation of nitrogen monoxide using TiO₂ thin films under*

- continuous UV light illumination*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 205, 28-33.
- Orth-Gerber, J., & Kisch, H. (2005). *US Patent No. 0226761A1*.
- Park, D., Zhang, J., Ikeue, K., Yamashita, H., & Anpo, M. (1999). *Photocatalytic oxidation of ethylene to CO₂ and H₂O on ultrafine powderer TiO₂ photocatalysts in the presence of O₂ and H₂O*. Journal of Catalysis, 185:1, 114-119.
- Paz, Y. (2010). *Application of TiO₂ photocatalysis for air treatment: Patents' overview*. Applied Catalysis B: Environmental, 99, 448–460.
- Perry, R. H., & Green, D. W. (2001). *Manual del Ingeniero Químico* (Séptima ed., Vol. I). McGraw Hill.
- Portillo Carrizo, D. (2013). *Síntesis de nuevos fotocatalizadores y estudio de su eficiencia en la eliminación de contaminantes fenólicos*. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.
- Puddu, V., Choi, H., Dionysiou, D. D., & Puma, G. L. (2010). *TiO₂ photocatalyst for indoor air remediation: Influence of crystallinity, crystal phase, and UV radiation intensity on trichloroethylene degradation*. Applied Catalysis B: Environmental, 94, 211-218.
- Quesada-Cabrera, R., Mills, A., & O'Rourke, C. (2014). *Action spectra of P25 TiO₂ and a visible light absorbing, carbon-modified titania in the photocatalytic degradation of stearic acid*. Applied Catalysis B: Environmental, 150-151, 338-344.
- Reimer, L. (1985). *Scanning Electron Microscopy*. Berlin: Springer-Verlag.
- Roy, S., Hegde, M., & Madras, G. (2009). *Catalysis for NO_x abatement*. Applied Energy, 86, 2283–2297.
- S. Lowell, J. E. (1984). *Powder Surface Area and Porosity*. London: Chapman and Hall.
- Sánchez, B. C., Peral, J., & Litter, M. (2001). *Purificación de gases por fotocatalisis heterogénea*. En M. Blesa, Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea.
- Sivachandiran, L., Thevenet, F., Rousseau, A., & Bianchi, D. (2016). *NO₂ adsorption mechanism on TiO₂: An in-situ transmission infrared spectroscopy study*. Applied Catalysis B: Environmental 198, 411-419.
- Skalska, K., Miller, J. S., & Ledakowicz, S. (2010). *Trends in NO_x abatement: A review*. Science of the Total Environment, 408, 3976–3989.
- Skoog, Holler, & Nieman. (2003). *Principios de Análisis Instrumental* (Quinta ed.). McGraw Hill.
- Sola, A., Garzón Sous, D., Araña, J., González Díaz, O., Doña Rodríguez, J., Ramírez de la Piscina, P., & Homs, N. (2016). *Differences in the vapour phase photocatalytic*

- degradation of ammonia and ethanol in the presence of water as a function of TiO₂ characteristics and the presence of O₂*. *Catalysis Today*, 266, 53-61.
- Staub de Melo, J. V., & Trichês, G. (2012). *Evaluation of the influence of environmental conditions on the efficiency of photocatalytic coatings in the degradation of nitrogen oxides (NO_x)*. *Building and Environment*, 49, 117-123.
- Tandon, S. P., & Gupta, J. P. (1970). *Measurement of Forbidden Energy Gap of Semiconductors by Diffuse Reflectance Technique*. *Phys. Stat. Sol.*, 38, 363-367.
- Toma, F., Bertrand, G., Klein, D., & Coddet, C. (2004). *Photocatalytic removal of nitrogen oxides via titanium dioxide*. *Environmental Chemistry Letters*, 2, 117-121.
- Treschev, S., Chou, P., Tseng, Y., Wang, J., Perevedentseva, E., & Cheng, C. (2008). *Photoactivities of the visible-light-activated mixed-phase carbon-containing titanium dioxide: The effect of carbon incorporation*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 79, 8-16.
- Tseng, Y., Kuo, C., Huang, C., Li, Y., Chou, P., Cheng, C., & Wong, M. (2006). *Visible-light-responsive nano-TiO₂ with mixed crystal lattice and its photocatalytic activity*. *Nanotechnology*, 17, 2490-2497.
- Weckhuysen, B. M., & Schoonheydt, R. A. (1999). *Recent progress in diffuse reflectance spectroscopy of supported metal oxide catalysts*. *Catalysis Today*, 49, 441-451.
- Wendlandt, W. W., & Hecht, H. G. (1966). *Reflectance Spectroscopy*. New York, USA: Wiley Interscience.
- Wu, C., Yue, Y., Deng, X., Hua, W., & Gao, Z. (2004). *Investigation on the synergetic effect between anatase and rutile nanoparticles in gas-phase photocatalytic oxidations*. *Catalysis Today* 93-95, 93-95, 863-869.
- Wu, Z., Sheng, Z., Liu, Y., Wang, H., Tang, N., & Wang, J. (2009). *Characterization and activity of Pd-modified TiO₂ catalysts for photocatalytic oxidation of NO in gas phase*. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2-3), 542-548.
- Yin, S., Komatsu, M., Zhang, Q., Saito, F., & Sato, T. (2007). *Synthesis of visible-light responsive nitrogen/carbon doped titania photocatalyst by mechanochemical doping*. *Journal of Materials Science*, 42, 2399-2404.
- Zabek, P., Eberl, J., & Kisch, H. (2009). *On the origin of visible light activity in carbon-modified titania*. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 8, 264-269.

Capítulo 4

Estudio de la modificación del catalizador comercial P25 con metales para la oxidación de NO_x

CAPÍTULO 4: ESTUDIO DE LA MODIFICACIÓN DEL CATALIZADOR COMERCIAL P25 CON METALES PARA LA OXIDACIÓN DE NO_x

4.1 INTRODUCCIÓN

En el proceso fotocatalítico existe una competencia directa entre los procesos de recombinación y de separación espacial de carga de los pares e⁻-h⁺ fotogenerados (*Maicu M. , 2010*). Una de las estrategias más utilizadas para retrasar los procesos de recombinación, que constituyen una limitación importante para una buena actividad fotocatalítica del TiO₂, consiste en la deposición de especies aceptoras de electrones sobre su superficie, las cuales podrían acelerar el transporte de los electrones fotoexcitados hacia el exterior del sistema (*Carp, Huisman, & Reller, 2004*). Por ello, una de las líneas de investigación importantes de la fotocatalisis heterogénea consiste en la modificación de los fotocatalizadores de TiO₂, principalmente, con la incorporación de metales (*Colón, y otros, 2010; Hashimoto, Sumida, Kitano, Yamamoto, & Kondo, 2009*). Esto puede realizarse de dos formas (*Garriga i Cabo, 2007*):

- Modificación interna o profunda: las sustancias dopantes pasan a formar parte de la red cristalina del semiconductor integrando una nueva estructura cristalina (*Iwasakia, Hara, Kawada, Tada, & Ito, 2000; Vorontsov & Dubovitskaya, 2004*).
- Modificación superficial: las sustancias se incorporan a la superficie del fotocatalizador sin alterar la estructura interna y sin que afecte a la disposición de los átomos en la malla cristalina del catalizador (*Sung-Suh, Ran Choi, Jin Hah, Man Koo, & Chan Bae, 2004; Rothenberger, Moser, Graetzel, Serpone, & Sharma, 1985*).

Se han encontrado resultados contradictorios en la bibliografía con respecto a la efectividad de los catalizadores modificados (*Sung-Suh, Ran Choi, Jin Hah, Man Koo, & Chan Bae, 2004; Sclafani & Herrmann, 1998*). Algunas de las variables estudiadas y de las que parece depender la eficiencia del fotocatalizador modificado son (*Carp, Huisman, & Reller, 2004; Candal, Bilmes, & Blesa, 2001; Litter, 1999*): naturaleza del metal, concentración del metal, método de modificación, el estado de oxidación, el tamaño de partícula, su dispersión, entre otros.

La modificación superficial es la que se estudia en esta *Tesis Doctoral*. Un valor añadido a la incorporación de metales a la superficie del TiO₂ es que pueden inducir la ampliación su actividad en el rango del Vis (400-800 nm), la cual mejora

considerablemente en relación al TiO_2 sin modificar (*Etacheri, Di Valentin, Schneider, & Bahnemann, 2015; Ballari, y otros*). La presencia de metal favorece la absorción a longitudes de onda más altas por lo que provoca un desplazamiento hacia la región del Vis del band-gap. Es decir, la banda de energía prohibida de los fotocatalizadores con depósitos de metales en superficie disminuye, mostrando actividad en longitudes de ondas mayores que las que corresponden normalmente a la zona en la que son activos, la región UV-A. Sin embargo, este desplazamiento debe ser considerado con cierta cautela debido a que los metales no están incorporados en la estructura del fotocatalizador y simplemente es una incorporación de nuevos estados energéticos a nivel superficial.

Teniendo en cuenta las ventajas que supone la incorporación de metales en la superficie de los fotocatalizadores, y tras los resultados obtenidos en el *Capítulo 3* de esta *Tesis Doctoral*, se pretende incorporar algunos de los metales más utilizados en la fotocatalisis heterogénea para intentar mejorar la fotoactividad de los catalizadores comerciales sobre todo en el rango del Vis, tratando de buscar fotocatalizadores que tengan una eficiencia adecuada para que puedan ser aplicados con radiación solar.

La eliminación de NO_x por fotocatalisis heterogénea está en fase de investigación, aunque ya hay ciertas aplicaciones a escala industrial, tal y como se ha descrito en el *Capítulo 1*. Sin embargo, no son muy numerosos los trabajos de investigación que se han dedicado a la incorporación de metales para mejorar la eficiencia fotocatalítica. Algunos de los metales estudiados son los metales nobles (Pt y Pd, principalmente), los cuales han conducido a un aumento de la eficiencia fotónica por inhibición de la recombinación e^-h^+ (*Sakthivel, y otros, 2006*). Los trabajos más relevantes de Pt (*Hashimoto, Sumida, Kitano, Yamamoto, & Kondo, 2009; Huang, Wang, Lin, Tseng, & Lu, 2010; Wu Z., Sheng, Liu, Wang, & Mo, 2011; Hu, Song, Jiang, & Wei, 2015; Li, Shen, Cheng, & Hao, 2010; Li, Shen, Cheng, & Hao, 2010; Song, Sheng, Liu, Wang, & Wu, 2012*) y Pd (*Wu Z., y otros, 2009; Wu Z., Sheng, Wang, & Liu, 2009; Sheng, Wu, Liu, & Wang, 2008*) han servido de base para este *Capítulo 4* dentro del desarrollo de esta *Tesis doctoral*. También hay estudios para el Au, aunque son más escasos a pesar de que obtienen resultados esperanzadores (*Hernández-Fernández, y otros, 2009; Hernández-Fernández, y otros, 2010; Herranz, Deng, Cabot, Liu, & Salmeron, 2011*). Aunque se profundizará más a lo largo de este capítulo sobre los trabajos de investigación previos, de todos ellos resalta la importancia del método de deposición en los resultados de eficiencia fotocatalítica

obtenida, por lo que en esta *Tesis Doctoral* se van a comparar varios métodos de deposición para cada metal estudiado.

Por todo ello, en este *Capítulo 4* se estudiarán cinco metales de transición entre los que se encuentran tres metales nobles. Los metales nobles más empleados en fotocatalisis, Pt, Pd y Au y otros dos metales de transición, Ni y Fe, los cuales tienen el valor añadido de su bajo coste. Se ha escogido el Ni porque ha obtenido buenos resultados en estudios de la oxidación de CO/CO₂ (*Hinojosa-Reyes, Zanella, Maturano-Rojas, & Rodríguez-González, 2016*) y que ratifican su buen funcionamiento con radiación Vis (*Kerkez-Kuyumcu, y otros, 2015*). En cuanto al Fe, es uno de los metales de transición más utilizado en fotocatalisis, habiendo un trabajo previo de referencia en la oxidación de NO que presenta mejoras en relación al TiO₂ sin modificar (*Zhang, y otros, 2014*).

Por tanto, el objetivo principal es discernir el mejor metal para la oxidación de NO siempre que mejore la eficacia fotocatalítica de los catalizadores comerciales sin modificar sus características en sentido de hacer más difícil su posible incorporación a diferentes materiales. El estudio general de los metales se va a realizar con el fotocatalizador P25, el cual es el más ampliamente utilizado por sus buenos resultados independientemente del contaminante a degradar.

4.2 OBJETIVOS

Los objetivos específicos de este *Capítulo 4* son:

- Modificar fotocatalizadores con distintos metales (Pt, Fe, Au, Pd y Ni) por dos métodos de deposición.
- Depositar por dip-coating los fotocatalizadores modificados en placas de vidrio borosilicato.
- Caracterizar los catalizadores modificados con cada metal y sus depósitos en placas de vidrio borosilicato.
- Estudiar el efecto de la deposición de cada metal en la oxidación de NO_x , analizando la influencia de los estados de oxidación.
- Determinar el efecto de la humedad en los diferentes catalizadores modificados, resaltando posibles diferencias entre distintos métodos de deposición.
- Examinar el comportamiento de los catalizadores modificados en el rango de radiación Vis (400-800 nm), parte más abundante en el espectro solar.
- Comparar los diferentes catalizadores modificados, determinando cuál es el metal que consigue mayores eficiencias fotocatalíticas para NO y NO_2 .
- Estudiar el comportamiento de P25 modificado tras un largo tiempo de exposición a la radiación UV-Vis y Vis.
- Determinar la posibilidad de reutilización de P25 modificado.
- Comparar los depósitos óptimos con materiales comerciales.

4.3 METODOLOGIA

4.3.1 Preparación de los catalizadores modificados con metales

La modificación superficial del TiO₂ con diferentes metales (Pt, Au, Pd, Ni, Fe) se ha realizado mediante dos métodos de deposición distintos para cada uno. Los métodos empleados para la modificación son: fotodeposición (Fdp), reducción química (RQ) e impregnación (Imp). En la *Tabla 4.1* se muestra cada metal con los métodos de deposición ensayados.

Tabla 4.1: Relación entre los metales y sus métodos de deposición.

Metal	Método de deposición	Denominación
Pt	Fotodeposición	Pt-Fdp
	Reducción química	Pt-RQ
Fe	Impregnación	Fe-Imp
Au	Fotodeposición	Au-Fdp
	Reducción química	Au-RQ
Pd	Fotodeposición	Pd-Fdp
	Impregnación	Pd-Imp
Ni	Reducción química	Ni-RQ
	Impregnación	Ni-Imp

4.3.1 Fotodeposición

El método de fotodeposición empleado para incorporar a P25 algunos metales (Pt, Au y Pd) es el mismo en todos los casos, cambiando únicamente la sustancia que aporta el metal (*Maicu M. , 2010; Litter, 1999*). El sistema utilizado es el que se muestra en la *Figura 4.1*.

En primer lugar, se han preparado las suspensiones de TiO₂ (P25) en agua con una concentración de 5 g·L⁻¹. Una vez preparadas, se han tomado 400 mL de la suspensión, se han añadido 9.2 mL de isopropanol (Panreac), el cual ha actuado como donador de electrones y, por último, se ha añadido la cantidad del precursor metálico correspondiente al porcentaje del metal que se requiera (0.5% en peso en relación al TiO₂). Seguidamente se ha introducido un flujo continuo de nitrógeno con la intención de mantener una atmósfera reductora. La fotodeposición se ha realizado por radiación de las suspensiones

durante 6 horas mediante una lámpara de mercurio de media presión de 400 W ($2.6 \cdot 10^{-7}$ Einstein \cdot s $^{-1}$ \cdot L $^{-1}$) (Photochemical Reactors Ltd.) con emisión principalmente en la región UV-A (longitudes de onda < 400 nm). El sistema se ha mantenido refrigerado por debajo de 20°C. Después del proceso de deposición, las muestras se han filtrado con un filtro de 0.45 μ m y se han secado a 110°C durante 24 horas.

Los precursores utilizados para cada uno de los metales han sido: para el Pt, el ácido cloroplatínico hexahidratado (Sigma-Aldrich); para el Au, el ácido tetracloroáurico trihidratado (Sigma-Aldrich); y para el Pd, el nitrato de paladio (II) dihidratado (Sigma-Aldrich).



Figura 4.1: Montaje del sistema para la fotodeposición de Au.

4.3.2 Reducción química

Para el método de reducción química se han empleado procedimientos distintos con agentes reductores diferentes. Para el caso del Pt, el agente reductor ha sido el borohidruro de sodio (Panreac) (Zhu, Cheng, Yu, & Ho, 2016); para el caso del Au, el agente reductor y estabilizador ha sido el citrato de sodio (tri-sodio citrato 2-hidrato de Panreac) (Maicu M., 2010); y para el caso del Ni, el agente reductor ha sido la hidrazina hidratada (Sigma-Aldrich, 98%) (Rizhi, Yan, Weihong, X., & Nanping, 2006).

Para el Pt, se han suspendido 0.5 gramos de P25 en 25 mL de agua desionizada y se ha añadido la cantidad del precursor metálico correspondiente al porcentaje del metal que se requiere (0.5% en peso en relación al TiO₂). El precursor metálico ha sido el ácido

cloroplatínico hexahidratado (Sigma-Aldrich). Se ha mantenido en agitación durante 24 horas. Seguidamente, se han añadido 10 mL de una disolución de NaOH (0.5 mol·L⁻¹) y NaBH₄ (0.1 mol·L⁻¹) manteniendo la agitación constante durante 24 horas para asegurar la acción del reductor (*Figura 4.2*). Finalizado este tiempo, la suspensión obtenida se ha centrifugado durante 30 minutos a 4000 rpm, lavándose tres veces con agua desionizada y etanol. Se ha secado en estufa a 80°C durante 6 horas.



Figura 4.2: Sistema para la reducción química del Pt.

En el caso del Au, el sistema que se ha utilizado es el que se muestra en la *Figura 4.3*. En primer lugar, la cantidad estimada del precursor de Au se ha disuelto en agua (1 mg precursor/10 mL de agua) y se ha añadido a una disolución acuosa de citrato de sodio (0.2 g/10 mL para las cantidades anteriores) junto a P25 (1 g del TiO₂ correspondiente). El sistema se ha mantenido con reflujo durante 1 hora a 100°C en atmósfera de nitrógeno para evitar la re-oxidación del metal. Posteriormente, la dispersión final se ha filtrado, se ha lavado 3 veces con agua desionizada y se ha secado en estufa a 110°C durante 24 horas.



Figura 4.3: Montaje para la reducción química del Au.

Para el Ni, la reducción química se ha realizado siguiendo el procedimiento descrito por Rizhi *et. al* (Rizhi, Yan, Weihong, X., & Nanping, 2006). Se han mezclado 5 gramos de P25 con 22.5 mL 0.0076M de nitrato de níquel (Panreac) y se ha mantenido durante 8 horas en agitación constante. Seguidamente, se ha dejado secar a 110°C en una placa calefactora con agitación suave. A continuación, se ha llevado a cabo la reducción química. Para ello se han tomado 2.5 gramos del catalizador anterior y se han mezclado con hidrazina hidratada en una relación molar respecto al Ni de 2:1 durante 3 horas con una agitación alta de 1000 rpm. Posteriormente, se ha filtrado con un filtro de 0.45 μm con 3 lavados de agua desionizada y etanol, y se ha secado en estufa a 80°C.

4.3.3 Impregnación

Para el método de impregnación se han empleado procedimientos diferentes para el hierro (Araña, y otros, 2003), paladio (Wu Z. , Sheng, Wang, & Liu, 2009) y níquel (Yu, Hai, & Cheng, 2011).

Para la impregnación de Fe, se han mezclado 2 gramos de P25 con 0.5% en peso de Fe, aportado por el sulfato de hierro heptahidratado (Panreac). Se ha añadido 1 L de agua desionizada y se ha ajustado el pH por debajo de 3 con ácido acético (Panreac) para evitar

que precipiten hidróxidos de hierro (*Araña, y otros, 2003*). Se ha evaporado el agua a 150°C en una placa calefactora con agitación constante según se muestra en la *Figura 4.4*.



Figura 4.4: Montaje para la impregnación del Fe.

Para el Pd, se han mezclado 4 gramos de TiO₂ (P25) con 50 mL de una disolución de Pd²⁺/HCl (40 mg en 100 mL HCl 36% v/v). Se ha dejado en contacto durante 48 horas con agitación, realizándose posteriormente un secado a 60°C durante 12 horas (*Wu Z. , Sheng, Wang, & Liu, 2009*).

En la impregnación del Ni, se ha mezclado 1 gramo de P25 con 50 mL 1M de NaOH (Panreac) y el volumen correspondiente del precursor desde una disolución de 0.05M de Ni(NO₃)₂ (Sigma-Aldrich) para obtener una proporción de 0.5% de Ni en peso. Se ha agitado durante 24 horas y se ha realizado un procedimiento de centrifugación para obtener el sólido, lavando éste 3 veces con agua desionizada. Por último, se ha filtrado y se ha secado a 105°C durante 24 horas (*Yu, Hai, & Cheng, 2011*).

4.3.2 Preparación de los depósitos de los catalizadores modificados

La preparación de los depósitos de los catalizadores modificados se ha realizado de la misma forma que se detalla en la *Sección 3.2.2* del *Capítulo 3*. Destacar que las suspensiones han sido de 14 g·L⁻¹ y que todos los catalizadores han sido tamizados con un tamiz de 63 µm para homogeneizar el tamaño de partícula y favorecer la suspensión homogénea del catalizador en el disolvente (metanol).

4.3.3 Ensayos de fotoactividad

Los ensayos de fotoactividad se han realizado siguiendo el mismo procedimiento que se detalla en la *Sección 3.2.4* del *Capítulo 3*, mostrando la única diferencia en el tiempo de radiación (5 horas), ya que se ha considerado el tiempo que establece la norma UNE-ISO 22197-1 (*ISO 22197-1:2007*). En el caso de que este tiempo de radiación no sea suficiente para discriminar métodos de deposición para un mismo metal, se han realizado ensayos de 24 horas de radiación.

Las condiciones operacionales de los ensayos de fotoactividad para este *Capítulo 4* son:

- Flujo: $1.2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$
- Concentración de NO inicial: $670 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
- Depósito de catalizador: $1.16 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$
- Tiempo de radiación: 5 horas

4.3.4 Caracterización de los catalizadores modificados y sus depósitos

La caracterización realizada para los catalizadores modificados en este *Capítulo 4* es la que se enumera a continuación, estando ampliamente descrita en el *Capítulo 3*.

- Medida de la superficie específica (BET) (*Sección 3.2.5.1*)
- Difracción de Rayos X (DRX) en polvo (*Sección 3.2.5.2*)
- Microscopía electrónica de barrido (SEM) (*Sección 3.2.5.4*)

Todas las muestras fueron estudiadas con el mismo equipo especificado en la *Sección 3.2.5.4* a excepción de las muestras Pt-RQ y Pd-Imp, las cuales fueron estudiadas con un Microscopio de Electrónico de Barrido HITACHI S5200, perteneciente a los “Servicios Generales de la Investigación” de la Universidad de Sevilla.

- Microscopía electrónica de transmisión (TEM) (*Sección 3.2.5.5*)

Todas las muestras fueron estudiadas con el mismo equipo especificado en la *Sección 3.2.5.5* a excepción de las muestras Pt-RQ y Pd-Imp, las cuales fueron estudiadas con un Microscopio electrónico de Transmisión FEI TALOS, perteneciente a los “Servicios Generales de la Investigación” de la Universidad de Sevilla.

○ Espectroscopia UV/Vis por reflectancia difusa (DRS): energía de separación de bandas (Sección 3.2.5.6)

○ Prueba de adhesión de los depósitos (Sección 3.2.5.9)

4.3.4.1 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) proporciona información cualitativa y cuantitativa sobre la composición superficial de los materiales que se estudian, así como de los estados de oxidación de los elementos que los componen (Nefedov, 1998; Carlson, 1975; Briggs & Seah, 1983). Teniendo en cuenta que se han aplicado diferentes métodos de deposición para los diferentes metales estudiados, los resultados aportados por esta técnica son fundamentales para dilucidar las características de cada depósito en los métodos de deposición y que posteriormente puedan ser relacionados con la fotoactividad obtenida. Para las medidas de XPS se ha utilizado el espectrómetro SPECS. Se ha trabajado con un constante paso de energía de 40 eV. La cámara principal del espectrómetro, con una presión de trabajo inferior a $5\text{-}6\cdot 10^{-9}$ bar, está unida a un analizador de electrones hemisférico PHOIBOS 150 9MCD con fuente de rayos X. Se ha trabajado con una radiación Al K α de 1486.6 eV a 250W y 12.5 KV. Las muestras fueron sometidas en la precámara a un vacío mayor de $2\cdot 10^{-8}$ bar, previo al análisis, para eliminar el agua quimiadsorbida de la superficie. Los análisis fueron realizados en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Sevilla. La señal del C(1s) fue utilizada como referencia interna (284.6 eV). Para la deconvolución de los picos se empleó el programa CasaXPS.

4.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.4.1 Estudio de la incorporación de metales en P25

Tal y como ya se ha mencionado, en esta *Tesis Doctoral* se ha estudiado la presencia de metales en la superficie del fotocatalizador en el proceso de oxidación de NO_x . En primer lugar, se van a analizar los resultados de cada uno de los metales estudiados (Pt, Fe, Au, Ni y Pd), tanto en relación a su caracterización como a la eficiencia fotocatalítica. Seguidamente, se hará una comparativa entre los diferentes metales, dando lugar a la elección del mejor metal. Por último, se comparará con algunos materiales ya comercializados (pinturas comerciales).

Como referencia para establecer la comparativa con los diferentes metales, en la *Figura 4.5* se muestran los resultados obtenidos de P25 sin modificar tras 5 horas de radiación, tanto en ausencia de humedad como con 65 % HR. Los porcentajes de NO_x eliminados son muy dispares dependiendo del grado de humedad (HR), siendo para una HR del 0% un 74.44% y para una HR del 65% un 40.65%. La principal diferencia viene de la mayor generación de NO_2 cuando la corriente de entrada está humidificada, ya que la eliminación de NO se mantiene prácticamente constante.

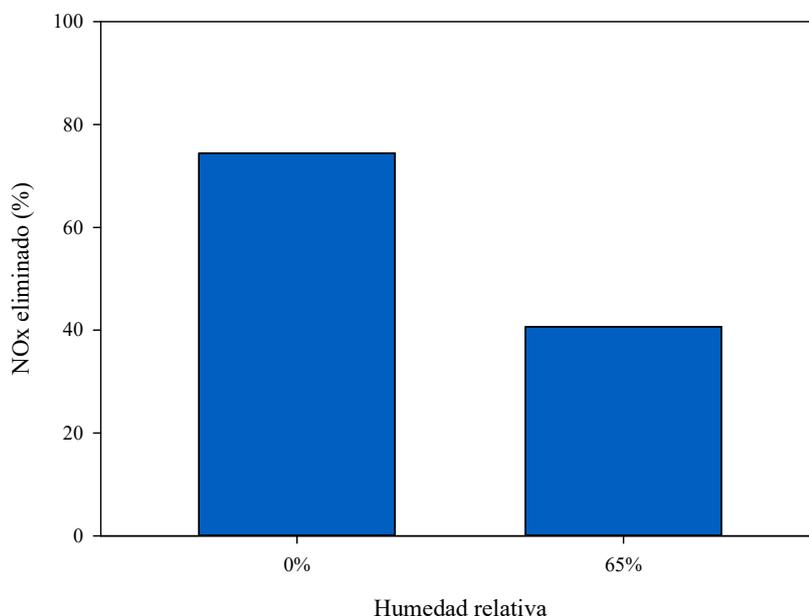


Figura 4.5: NO_x eliminado para P25 con 0% y 65% HR.

4.4.1.1 Platino

El Pt es un metal noble que ha sido ampliamente estudiado en fotocatalisis heterogénea. Está considerado uno de los metales más activos actuando como trampa de electrones fotogenerados debido a la formación de una barrera Schottky al contacto del metal con el semiconductor (*Maicu M. , 2010*), provocando que el Pt capture electrones. Se ha encontrado una mejora considerable de la actividad fotocatalítica, no sólo en la oxidación de NO_x (*Hashimoto, Sumida, Kitano, Yamamoto, & Kondo, 2009; Huang, Wang, Lin, Tseng, & Lu, 2010; Song, Sheng, Liu, Wang, & Wu, 2012*), sino también con otros compuestos, ya sea líquidos (*Lee & Choi, 2005; Denny, Scott, Chiang, Teoh, & Amal, 2007*) o gaseosos (*Colón, y otros, 2010; Sun, y otros, 2011*); aunque *Siemon et. al* (*Siemon, y otros, 2002*) han concluido que el efecto de la platinización no siempre mejora los resultados respecto a los fotocatalizadores sin modificar. La mejora (o no) de la fotoactividad del TiO₂ después de la platinización es posible que dependa de la naturaleza química del contaminante a degradar (*Denny, Scott, Chiang, Teoh, & Amal, 2007; Siemon, y otros, 2002*), así como de las propiedades y de la cantidad de los depósitos del metal (*Lee & Mills, 2003*), entre otras variables.

Hay algunos trabajos previos con el Pt como metal incorporado al TiO₂ para la eliminación de NO. *Huang et. al* (*Huang, Wang, Lin, Tseng, & Lu, 2010*) han demostrado que la impregnación de TiO₂ con PtO_x mejora su actividad fotocatalítica, principalmente en el rango del Vis como consecuencia de la coexistencia de estados de oxidación del Pt (2+ y 4+), aumentando la velocidad de conversión de NO₂ a NO₃⁻ en presencia del metal. *Wu et. al* (*Wu Z. , Sheng, Liu, Wang, & Mo, 2011*), por su parte, en contraposición al trabajo anterior, han determinado que la aparición de enlaces Ptⁿ⁺-NO puede retrasar la oxidación de NO a NO₂ ya que la superficie pasa a ser menos activa. *Hu et. al* (*Hu, Song, Jiang, & Wei, 2015*) sintetizaron un fotocatalizador con Pt incorporado a la red cristalina por el método sol-gel, demostrando que 0.4% de metal es suficiente para obtener una eficiencia fotocatalítica elevada en comparación con TiO₂ sin modificar. Al igual que *Huang et. al* (*Huang, Wang, Lin, Tseng, & Lu, 2010*), concluyeron que la sinergia de estados de oxidación para el Pt puede ser beneficioso para el proceso fotocatalítico. *Li et. al* (*Li, Shen, Cheng, & Hao, 2010; Li, Shen, Cheng, & Hao, 2010*) han realizado una comparativa donde incorporaron Pt por fotodeposición e impregnación, determinando que el primero obtenía mejores resultados por la presencia de Pt⁰. Evaluaron la actividad en las siguientes condiciones: 400 ppm NO, 10% O₂, 0-5% H₂O, 0-320 ppm SO₂,

concluyendo además que la presencia de SO₂ en la corriente de entrada perjudica el proceso de oxidación de NO. Por otra parte, *Song et. al (Song, Sheng, Liu, Wang, & Wu, 2012)* han concluido que el Pt incorporado por deposición-precipitación (partículas de Pt en forma de óxidos) obtiene mayores eficiencias fotocatalíticas que por impregnación debido a la coexistencia de estados de oxidación distintos para el Pt, lo que se traduce en una tasa de recombinación menor.

Teniendo en cuenta lo anterior, para el estudio de la incorporación del Pt a los depósitos de P25 se han escogido los métodos de fotodeposición (Pt-Fdp) y reducción química (Pt-RQ). *Li et. al (Li, Shen, Cheng, & Hao, 2010; Li, Shen, Cheng, & Hao, 2010)* han encontrado que la presencia de Pt⁰ favorece el proceso de eliminación, aunque se ha realizado el estudio bajo condiciones muy concretas. Además de ello, *Pulido Melián et. al (Pulido Melián, y otros, 2016)* demostraron que el método de fotodeposición consigue obtener tamaños de partículas homogéneos y un alto rendimiento en la deposición del precursor metálico, por lo que se ha escogido como posible método óptimo para la incorporación de Pt. En cuanto a la elección del segundo método, la reducción química aún no ha sido probada para la eliminación de NO_x, por lo que su comparación con la fotodeposición podría resultar atractiva para la comunidad científica.

4.4.1.1.1 Caracterización de los catalizadores

En la *Tabla 4.2* se muestran algunos de los resultados de caracterización de los fotocatalizadores modificados con Pt por los dos métodos escogidos.

Tabla 4.2: Caracterización de los catalizadores modificados con Pt.

Catalizador	Tamaño del cristal			Porcentaje en masa (%)			Área superficial (m ² ·g ⁻¹)	Band gap (eV)	Volumen de poro (cm ³ ·g ⁻¹)
	% Anatasa	Anatasa (nm)	Rutilo (nm)	Ti	O	Pt			
Pt-Fdp	81.80	20.30	33.10	67.50	32.10	0.40	53.80	3.04	0.35
Pt-RQ	81.80	20.20	32.00	67.30	32.30	0.40	51.50	3.07	0.40

La composición de fases y el tamaño de cristalito de los fotocatalizadores platinizados se han determinado mediante DRX (*Tabla 4.2*) y los difractogramas relativos a los dos fotocatalizadores modificados comparados con P25 se muestran en la *Figura 4.6*. Se observa que el porcentaje de anatasa se ha mantenido constante en los dos

catalizadores, lo mismo que los tamaños de cristales de anatasa y rutilo si se compara con los resultados de P25 mostrados en la *Tabla 3.5* de esta *Tesis Doctoral*. Se observa que las fases cristalinas del TiO₂ presentes en los tres catalizadores son anatasa y rutilo, identificadas por la base de datos COD como COD9009086 y COD9009083, respectivamente. La alta definición de los picos en los difractogramas indica la alta cristalinidad de las muestras. Se observa, además, que en ningún caso los difractogramas de rayos-X de las muestras platinizadas presentan picos de difracción correspondientes a este metal. Esto puede ser atribuido a que la cantidad de metal no es suficiente como para ser detectable por DRX (*Li, Shen, Cheng, & Hao, 2010*).

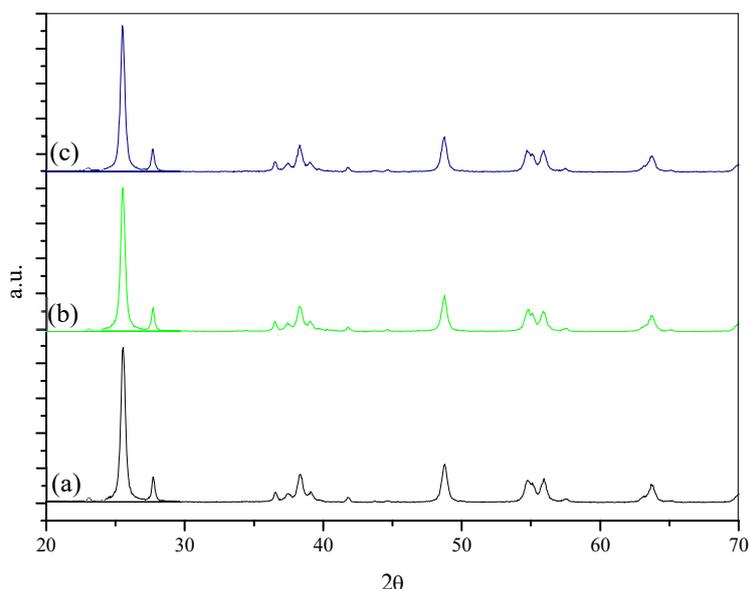


Figura 4.6: Difractogramas de P25 (a), Pt-Fdp (b) y Pt-RQ (c).

Para confirmar la presencia de Pt en los dos fotocatalizadores platinizados, en la *Figura 4.7* se muestran algunas imágenes de SEM de cada uno de ellos, mostrándose la presencia de Pt. Como dato numérico, en la *Tabla 4.2* se muestra el porcentaje en peso de cada uno de los elementos en los dos fotocatalizadores determinados por espectroscopia de energía dispersiva, obteniéndose que el porcentaje de Pt es, en ambos casos, del 0.4%. Se observa que la dispersión del Pt a lo largo de la superficie del TiO₂ es similar en los dos fotocatalizadores, estando éste distribuido de forma homogénea.

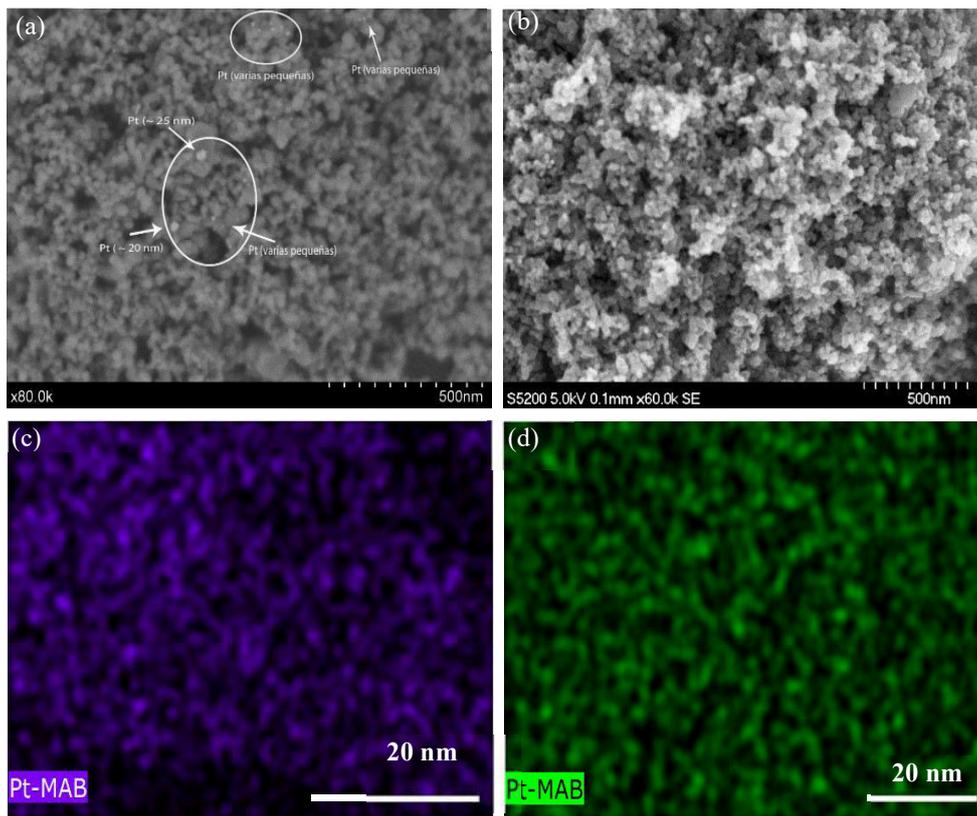


Figura 4.7: Imágenes de SEM de Pt-Fdp (a)-(c) y Pt-RQ (b)-(d).

Las propiedades de absorción de los fotocatalizadores platinizados fueron estudiadas por espectroscopia UV-Vis en modalidad de reflectancia difusa. La Figura 4.8 muestra la función de Kubelka-Munk (detallado en la Sección 3.2.5.6 del Capítulo 3) frente a la longitud de onda para las muestras platinizadas en comparación con P25 sin modificar. Para las muestras platinizadas se observa un ligero desplazamiento desde 400 nm hacia longitudes de onda mayores respecto al P25, en el orden Pt-Fdp= Pt-RQ > P25. A partir de estos espectros de reflectancia difusa y utilizando el método desarrollado por Tandon y Gupta descrito en la Sección 3.2.5.6 del Capítulo 3 se han obtenido los valores del ancho de la banda prohibida (band-gap) para los fotocatalizadores platinizados. Tal como se muestra en la Tabla 4.2, los valores de *band-gaps* están en torno a 3 eV. Carp *et. al* (Carp, Huisman, & Reller, 2004) ha concluido que la presencia de metales en la superficie del fotocatalizador puede disminuir ligeramente el ancho de banda, hecho que se observa con la platinización de P25 en esta Tesis Doctoral. Es destacable que, debido a su color gris oscuro, los fotocatalizadores platinizados muestran una mayor absorción en la región Vis del espectro respecto a P25 sin modificar. En la Figura 4.9 se muestra

una imagen de los fotocatalizadores en polvo, observándose que ambos poseen un color grisáceo.

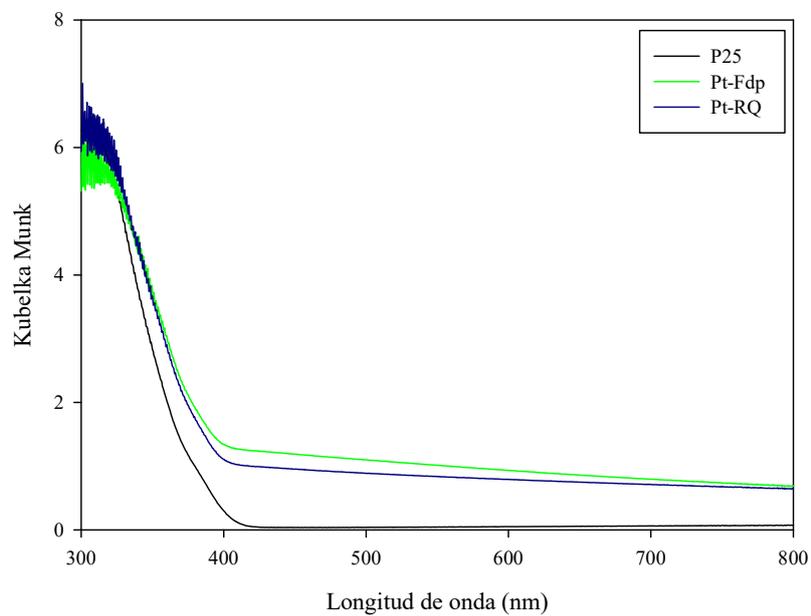


Figura 4.8: Espectro de reflectancia difusa UV-Vis para P25, Pt-Fdp y Pt-RQ.

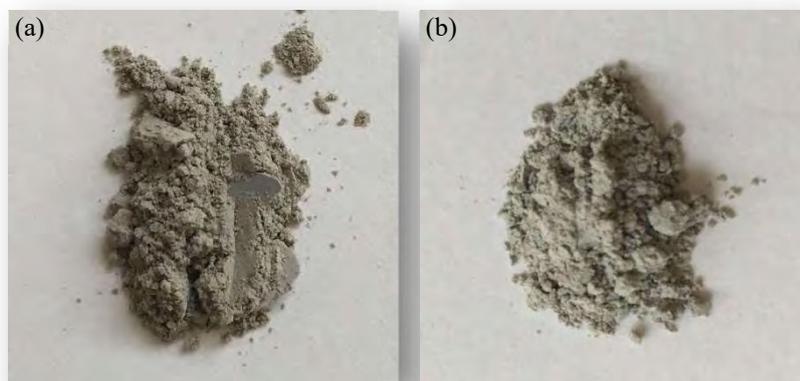


Figura 4.9: Aspecto visual de los fotocatalizadores modificados con Pt: Pt-Fdp (a) y Pt-RQ (b).

Se ha realizado un estudio por TEM de las partículas de Pt. Este análisis ha proporcionado información sobre el tamaño de los depósitos de Pt, su dispersión en ambos métodos, así como la propia morfología de las partículas metálicas. En la *Figura 4.10* se muestran algunas imágenes seleccionadas. Los depósitos de Pt en el TiO₂, tanto para Pt-Fdp como Pt-RQ, presentan una forma esférica (partículas de mayor contraste) con una buena dispersión y una distribución uniforme. A partir del estudio de partículas de Pt en diferentes imágenes TEM para ambos fotocatalizadores modificados, en la *Figura 4.11* se muestra una estimación de la distribución de tamaño medio de las partículas metálicas depositadas.

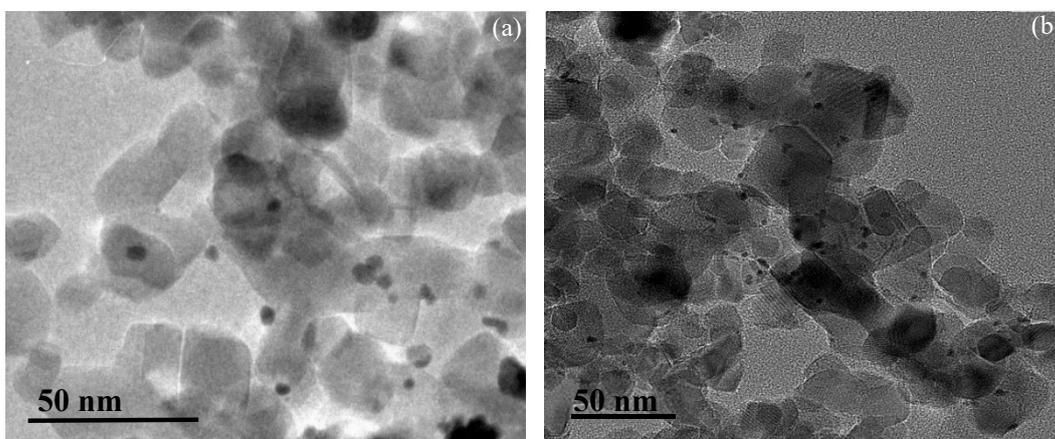


Figura 4.10: Imágenes de TEM de Pt-Fdp (a) y Pt-RQ (b).

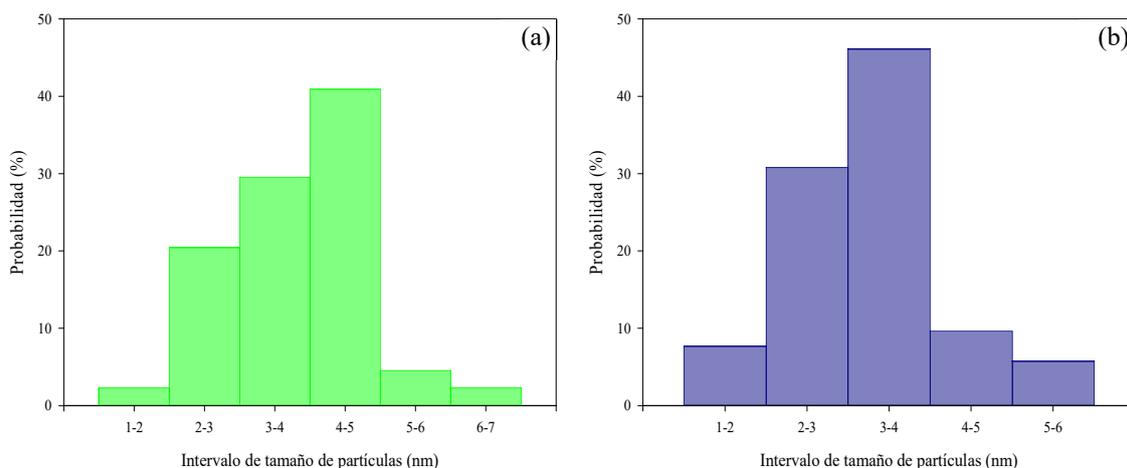


Figura 4.11: Distribución de tamaños de partículas de Pt para Pt-Fdp (a) y Pt-RQ (b).

La distribución de tamaño de partículas es muy similar en ambos fotocatalizadores modificados, estando la mayor parte de las partículas entre 2-5 nm y 2-4 nm para Pt-Fdp y Pt-RQ, respectivamente. En el caso de Pt-Fdp, el mayor número de partículas presentan un diámetro entre 4-5nm, mientras que para Pt-RQ, el diámetro medio es de 3-4 nm. *Pulido Melián et al. (Pulido Melián, y otros, 2013)* también han observado una distribución similar para 0.5% de Pt, modificándose la distribución hacia diámetros de partícula mayores cuando aumenta el porcentaje de Pt superficial en el TiO₂.

Analizando la superficie específica y el volumen de poro de los catalizadores platinizados con respecto a P25 sin modificar, se observa que los valores de superficie que se muestran en la *Tabla 4.2*, son muy similares al que se muestra en la *Tabla 3.5* del *Capítulo 3* de esta *Tesis Doctoral* correspondiente a P25. Algunos autores afirman que la deposición de partículas metálicas no induce a un cambio apreciable en el área superficial (*Zhu, Cheng, Yu, & Ho, 2016; Hidalgo, Maicu, Navío, & Colón, 2008; Di Paola, y otros, 2002*). Los valores están en torno a 54 m²·g⁻¹, por lo que la presencia de Pt no afecta significativamente a la superficie específica de P25. *Pulido Melián et al. (Pulido Melián, y otros, 2013)* han demostrado que, distintos porcentajes de Pt superficial (0.5-2.1%), no afectan al área superficial del fotocatalizador. En la *Figura 4.12a* se muestran las isotermas de N₂ de los fotocatalizadores, las cuales tienen un comportamiento muy similar a pesar de la incorporación del Pt a la superficie de P25. Generalmente, estas isotermas se clasifican según uno de los seis tipos de la clasificación de la IUPAC (*Thomas & Thomas, 2015*). Sin embargo, ninguna de las curvas de adsorción/desorción estudiadas puede ser identificada unívocamente con alguno de esos tipos. De forma aproximada, presentan una isoterma que se podría asociar al tipo II sin límites de adsorción para valores altos de presiones, aunque con la presencia de ciclos de histéresis. La isoterma reversible de tipo II es la forma típica de una isoterma obtenida por un adsorbente no poroso. Los ciclos de histéresis se asocian a la condensación capilar que tiene lugar en el interior de los mesoporos (tamaño de poros entre 2-50 nm), por lo que la presencia de estos ciclos denota la existencia de cierta cantidad de mesoporos en los fotocatalizadores analizados.

Según se observa en la *Figura 4.12b*, P25 presenta un volumen de gas adsorbido muy pequeño con una familia de poros principal en el intervalo de los mesoporos y con un diámetro promedio aproximado de 25 nm. Con la incorporación del Pt, independientemente del método, el volumen de gas adsorbido es mayor que para P25,

mostrándose una distribución de poros en el intervalo estudiado similar con una disminución de los poros más pequeños. Esto provoca una leve variación del diámetro promedio de poro, siendo 23 y 30 nm para Pt-Fdp y Pt-RQ, respectivamente. Según *Hidalgo et. al (Hidalgo, Maicu, Navío, & Colón, 2008)*, la desaparición de los poros de menor tamaño puede ser atribuida a que la deposición de las partículas metálicas se ha realizado en esos poros. Sin embargo, los poros de mayor tamaño posiblemente se correspondan con los intersticios entre partículas, ya que son prácticamente del mismo tamaño que las propias partículas. Es probable que la incorporación de Pt a P25, independientemente del método de deposición, esté provocando un mayor empaquetamiento de las partículas. Esto hecho es más acusado para Pt-Fdp.

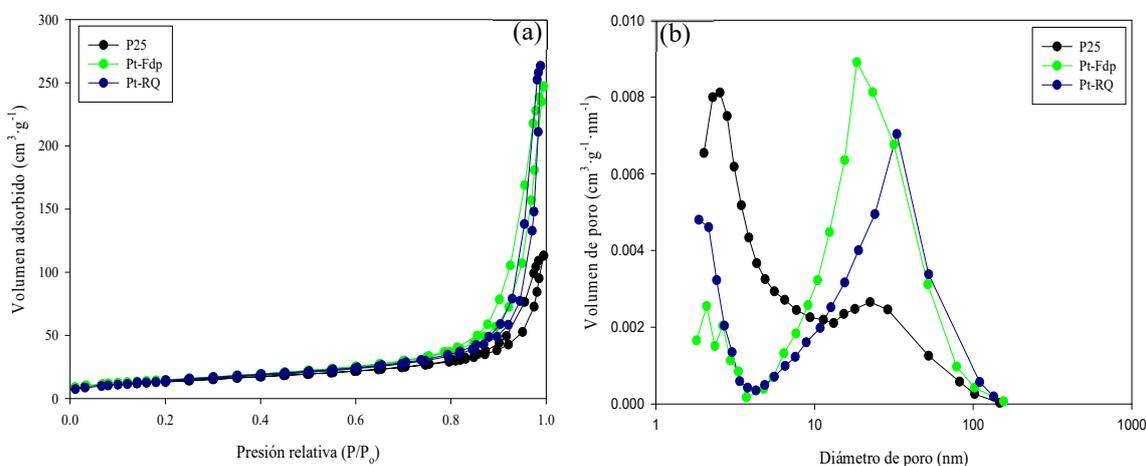


Figura 4.12: Isotherma de adsorción-desorción de N₂ (a) y distribución de tamaño de poro (b) para P25, Pt-Fdp y Pt-RQ.

Se ha realizado un análisis de XPS para el estudio de las propiedades superficiales de los catalizadores modificados con Pt. En la *Tabla 4.3* se muestran los valores de las energías de enlace a las que se han observado los picos más intensos del titanio (Ti 2p_{3/2}), del oxígeno (O1s) y del platino (Pt 4f).

Tabla 4.3: Resultados del estudio por XPS de las regiones del Ti, O y Pt para los diferentes fotocatalizadores modificados con Pt.

Catalizadores	Energía enlace (Ti)	% at. Ti	Energía enlace (O)	% at. O	Energía enlace (Pt-4f)	% at. Pt	O/Ti
Pt-Fdp	458.24	28.15	529.24	71.70	74.24	0.15	2.20
Pt-RQ	457.91	29.23	528.91	70.67	75.30	0.10	2.00

En la *Figura 4.13a* se muestra el espectro XPS de la región *2p* del Ti para los dos fotocatalizadores platinizados. La señal consiste en un doblete (*2p_{1/2}* y *2p_{3/2}*) y los valores de la energía de enlace del pico principal (relativo al Ti *2p_{3/2}*) están recogidos en la *Tabla 4.3*. El valor observado, 458.0 ± 0.5 eV, corresponde a la señal del Ti⁴⁺ de la red cristalina del TiO₂ (Maicu, Hidalgo, Colón, & Navío, 2011). Se observa un ligero desplazamiento de Pt-Fdp y Pt-RQ con respecto a P25 debido, principalmente, a la interacción del metal con la superficie. En cuanto a la señal de oxígeno, esta aparece a valores próximos a 529.0 ± 0.5 eV, como se muestra en la *Tabla 4.3*. Tras la deconvolución de la señal del O *1s* de la *Figura 4.13b*, esta está constituida por un pico intenso normalmente atribuido al oxígeno del TiO₂ presentando un hombro débil a energía de enlace superiores, aproximadamente a 532 eV, atribuido a oxígeno presente en especies carbonatos o en los iones hidroxilo superficiales (Aramendía, y otros, 2008). Al igual que ocurre con el Ti, se observa un ligero desplazamiento de las muestras platinizadas debido a las interacciones del propio metal con la superficie. En la *Tabla 4.4* se muestra la cuantificación de los tipos de oxígenos según su enlace, lo que permite determinar que la relación de O/Ti no se ha visto modificada con la incorporación del metal (*Tabla 4.3*), hecho esperado porque la modificación es superficial.

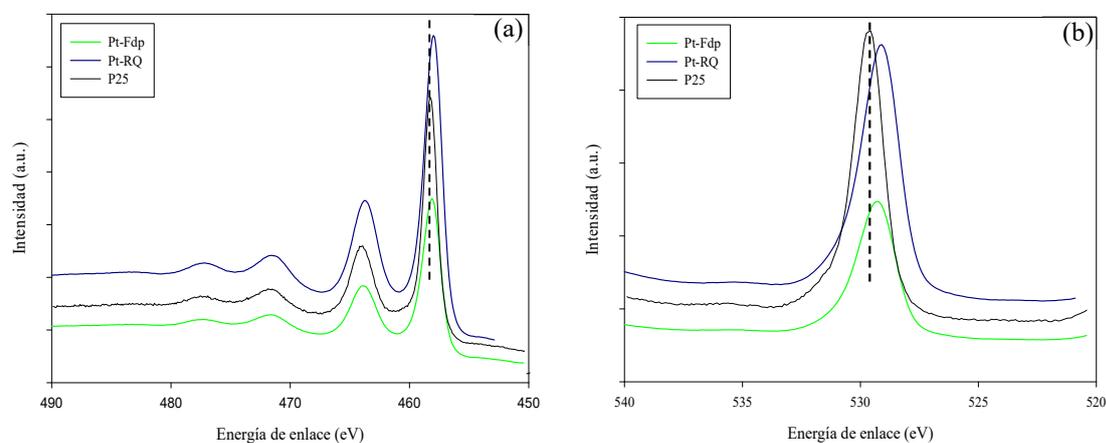


Figura 4.13: Espectros XPS de la región 2p del Ti (a) y de la región 1s del O (b) para Pt-Fdp y Pt-RQ.

Tabla 4.4: Resultado de la deconvolución de la señal 1s del O para Pt-Fdp y Pt-RQ.

Catalizadores	Red cristalina		Hidroxilos/carbonatos	
	Energía enlace (eV)	% at.	Energía enlace (eV)	% at.
Pt-Fdp	529.11	89.92	530.91	10.08
Pt-RQ	529.11	88.13	530.87	11.87

En la *Figura 4.14* se observan los espectros de XPS relativos a la región *4f* del Pt para los dos fotocatalizadores modificados. Debido a la pequeña cantidad de metal que contienen las muestras (0.5% en peso), la relación pico-fondo es baja y los picos aparecen poco definidos. La región Pt *4f* está formada por un doblete correspondiente a las señales de los picos $4f_{7/2}$ y $4f_{5/2}$, que son más evidentes para Pt-Fdp que para Pt-RQ. La energía de enlace del Pt $4f_{7/2}$ para el platino metálico, Pt^0 , aparece a valores cercanos a 70.5 eV (*Vorontsov, Savinov, & Zhensheng, 1999; Murcia, Navío, & Hidalgo, 2012*), mientras que las formas oxidadas (Pt^{4+}/Pt^{2+}) aparecen a valores de energías de enlaces cercanas a 75.5 eV y 72.4 eV, respectivamente (*Vorontsov, Savinov, & Zhensheng, 1999*). En ambas muestras, Pt-Fdp y Pt-RQ, aparecen los picos del Pt $4f_{7/2}$ a valores cercanos a 70.5 eV (70.4 eV y 70.8 eV respectivamente) junto con los correspondientes picos de Pt $4f_{5/2}$ a valores 74.0 eV y 73.8 eV, lo que evidencia la presencia de Pt^0 en ambas muestras (*Al-Azri, y otros, 2015*). Además, picos adicionales a valores superiores de energías de enlaces indican la presencia de estados oxidados del $Pt^{\delta+}$ (*Li, Shen, Cheng, & Hao, 2010; Vorontsov, Savinov, & Zhensheng, 1999; Murcia, Navío, & Hidalgo, 2012*). Es muy difícil obtener un ajuste adecuado de los estados de oxidación (+2) y (+4) del Pt, pudiendo co-existir ambos estados de oxidación en ambas muestras.

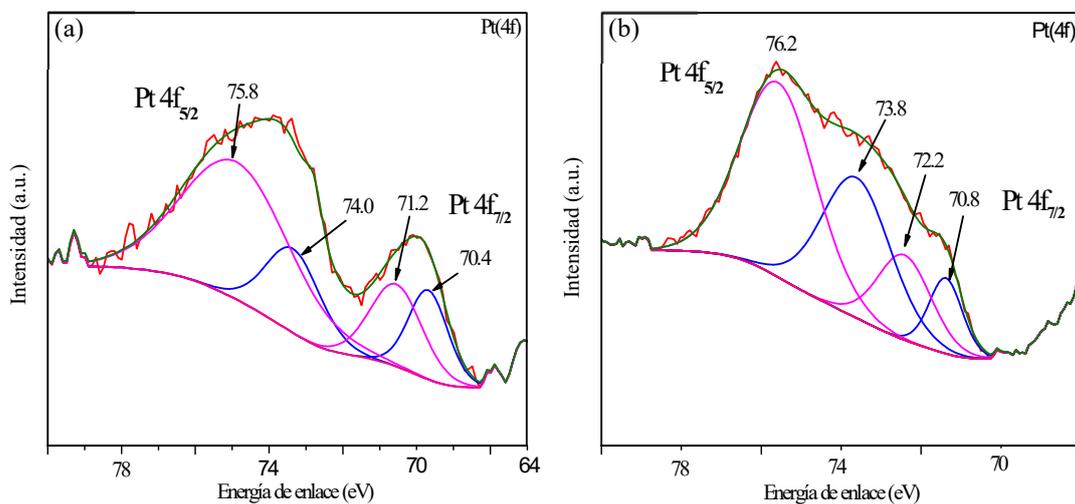


Figura 4.14: Espectros XPS correspondientes al Pt: Región 4f de Pt-Fdp (a), Región 4f de Pt-RQ (b).

4.4.1.1.2 Caracterización de los depósitos

En la *Figura 4.15* se muestran los perfiles de los depósitos de 1.16 mg·cm⁻² con los diferentes fotocatalizadores modificados con Pt. Se observan que las capas de depósito son continuas, presentando irregularidades en altura. Analizando varias imágenes de SEM de cada uno de los fotocatalizadores se han establecido espesores entre 200-5520 nm.

Además de los espesores de los depósitos, se ha determinado la adhesión del depósito al soporte, haciendo uso de la norma ASTM Standard D3330/D3330M. Se ha observado que ambos depósitos con Pt tienen una adhesión buena (15-35 %), similar a la presentada por el fotocatalizador P25 sin modificar (*Tabla 3.6 del Capítulo 3*).

Tanto en relación al depósito como a la adherencia, no se observan diferencias significativas entre los diferentes métodos de deposición del Pt.

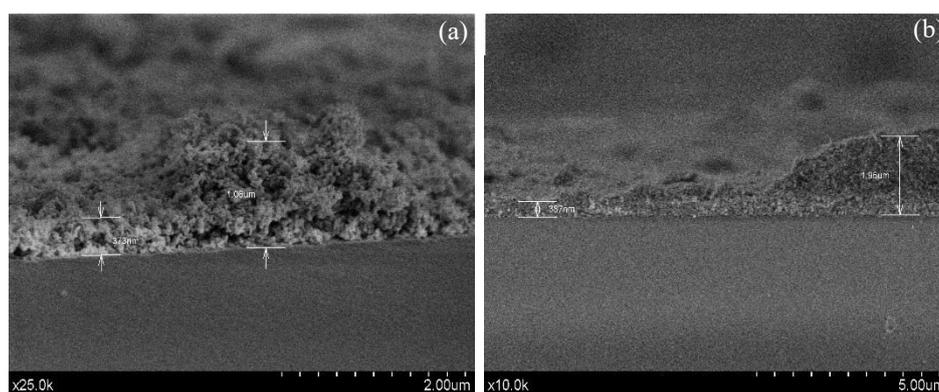


Figura 4.15: Grosor del depósito de 1.16 mg·cm⁻² de Pt-Fdp (a) y Pt-RQ (b) obtenido por SEM.

4.4.1.1.3 Estudio de fotoactividad

En cuanto al estudio de fotoactividad relativo a los fotocatalizadores modificados con Pt, se ha realizado con diferentes grados de humedad. En la *Tabla 4.5* se muestran los porcentajes de NO eliminados, NO₂ generados y NO_x eliminados para cada caso de estudio, presentándose en la *Figura 4.16*, la evolución de las especies. Según esta figura, en ninguno de los casos estudiados se ha llegado a un estado de equilibrio dinámico, aunque tras el análisis matemático realizado, se observan diferencias significativas entre los dos fotocatalizadores modificados con Pt. Según se muestra en la *Tabla 4.5*, ambos fotocatalizadores muestran una alta eliminación de NO, por encima del 87%, a excepción de Pt-Fdp en ausencia de humedad. En cuanto a la generación de NO₂, esta aumenta

significativamente en ambos fotocatalizadores de 0% a 25%, no habiendo una diferencia notable entre 25% y 40% HR. Sin embargo, con 65% HR, esta especie aumenta considerablemente, siendo mayor esta generación para Pt-RQ. En cuanto al porcentaje de NO_x eliminado, Pt-RQ muestra mejor comportamiento para 0% HR, mientras que Pt-Fdp lo hace para 65% HR. Con humedades intermedias, la diferencia de comportamiento no es apreciable. La humedad parece afectarle más al catalizador Pt-RQ, el cual ve ligeramente disminuida su actividad con el aumento de la humedad. Esta es la tendencia más observada en la bibliografía justificándose este comportamiento con la presencia de agua, la cual favorece la competencia de las moléculas del contaminante con las de agua por los centros de adsorción del fotocatalizador (*Chin, y otros, 2011; Jeong, Jurng, Jin, & Kim, 2008*). *Sleiman et. al (Sleiman, Conchon, Ferronato, & Chovelon, 2009)* ha atribuido esta disminución a la formación de capas de agua en la superficie del TiO₂, lo que no permite la adsorción de NO para su posterior oxidación.

Tabla 4.5: Porcentaje de NO eliminado, NO₂ generado y NO_x eliminado para Pt-Fdp y Pt-RQ con diferentes condiciones de humedad.

	NO eliminado (%)	NO ₂ generado (%)	NO _x eliminado (%)		NO eliminado (%)	NO ₂ generado (%)	NO _x eliminado (%)
Pt-Fdp 0% HR	82.22	0.00	82.22	Pt-RQ 0% HR	91.28	0.00	91.28
Pt-Fdp 25% HR	94.48	13.26	81.22	Pt-RQ 25% HR	92.49	10.19	82.31
Pt-Fdp 40% HR	87.32	12.12	75.21	Pt-RQ 40% HR	89.26	14.90	74.36
Pt-Fdp 65% HR	96.78	20.40	76.38	Pt-RQ 65% HR	89.28	24.77	64.51

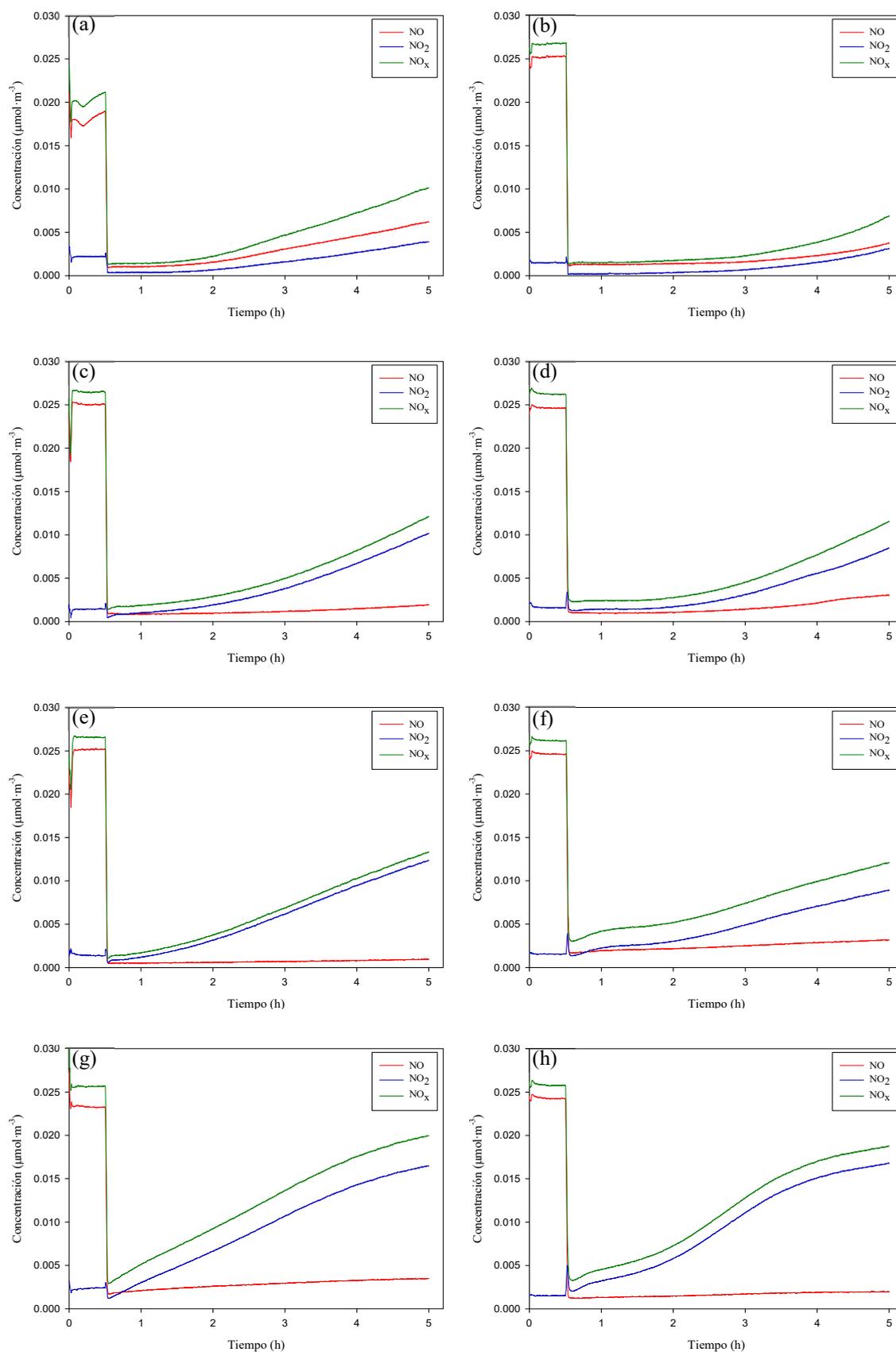


Figura 4.16: Evolución de especies para: Pt-Fdp 0% HR (a), Pt-RQ 0% HR (b), Pt-Fdp 25% HR (c), Pt-RQ 25% HR (d), Pt-Fdp 40% HR (e), Pt-RQ 40% HR (f), Pt-Fdp 65% HR (g) y Pt-RQ 65% HR (h).

En cuanto a la comparación con el fotocatalizador P25 sin modificar (*Figura 4.5*), se muestra que, tanto para 0% HR como 65% HR, Pt-Fdp y Pt-RQ consigue mejorar el porcentaje de NO_x eliminado.

Según la caracterización descrita para ambos fotocatalizadores y los resultados de fotoactividad obtenidos, las ligeras diferencias observadas pueden ser atribuidas a las diferentes especies de Pt que hay presentes en la superficie de los catalizadores, aunque no ha podido ser resuelta de forma exacta debido a la poca intensidad de la señal por el bajo porcentaje de metal presente en las muestras. Aunque después de 5 horas de radiación ambos fotocatalizadores mantienen una alta actividad fotocatalítica, hay varias causas descritas en la bibliografía que justifican la disminución de la actividad de los catalizadores con Pt, como son: la corrosión de PtO por HNO₃ dando lugar a Pt²⁺, el cual provoca cambios en los centros de adsorción del NO sobre el TiO₂ (*Wu Z. , Sheng, Liu, Wang, & Mo, 2011*), y la aparición de enlaces Pt^{nt+}-NO, responsable de retrasar la oxidación de NO a NO₂ (*Mulla, y otros, 2006*).

Teniendo en cuenta la importancia de la aplicabilidad de estos fotocatalizadores a escala industrial, en la *Tabla 4.6* se muestra los resultados de fotoactividad obtenidos con radiación Vis, lo que permite aproximar el comportamiento que tendrían estos catalizadores con radiación solar. Pt-RQ muestra un mayor porcentaje de eliminación de NO frente a Pt-Fdp, aunque también genera mayor cantidad de NO₂. Esto provoca que no se observen diferencias entre ambos fotocatalizadores modificados con Pt en relación al porcentaje de NO_x eliminado. Sin embargo, mejora la nula actividad de P25 en este rango de estudio. La ligera mejora puede estar atribuida a la presencia de óxidos de Pt en la superficie del TiO₂ (*Huang, Wang, Lin, Tseng, & Lu, 2010; Wu Z. , Sheng, Liu, Wang, & Mo, 2011*). Se ha demostrado que el PtO (semiconductor con un band gap de 0.86 eV (*Uddin, Peralta, & Scuseria, 2005*)) es capaz de fotogenerar pares e⁻/h⁺ cuando absorbe radiación Vis, favoreciendo el traspaso de e⁻ generados a la banda de conducción del TiO₂ inhibiendo la recombinación (*Hu, Song, Jiang, & Wei, 2015*).

Tabla 4.6: Porcentaje de NO eliminado, NO₂ generado y NO_x eliminado para Pt-Fdp y Pt-RQ con radiación Vis y 65% HR.

	NO eliminado (%)	NO₂ generado (%)	NO_x eliminado (%)
Pt-Fdp	11.70	6.43	5.28
Pt-RQ	18.98	13.02	5.96

4.4.1.2 Hierro

El hierro es un metal de transición de bajo coste, lo que puede darle un valor añadido a su posible aplicación a nivel industrial. Ha sido ampliamente estudiado para la mejora de la eficiencia fotocatalítica en la fotocatálisis heterogénea. Estudios previos han demostrado el buen funcionamiento de este metal para la eliminación de diferentes contaminantes gaseosos (*Araña, y otros, 2004; Hung, Chen, Chu, & Tseng, 2008*), aunque la mayor parte de los trabajos están destinados a la descontaminación en fase acuosa (*Chang & Liu, 2014; Safari, Nikazar, & Dadvar, 2013*). Sin embargo, existen ciertas controversias ya que algunos autores han mostrado un efecto negativo en la modificación del TiO₂ con este metal (*Di Paola, y otros, 2002; Navío, y otros, 1999; Sun, y otros, 2013*).

Tratando específicamente la descontaminación de NO, hay algunos trabajos previos de catálisis que demuestran que el hierro podría favorecer la eliminación de este contaminante (*Chen, y otros, 2012; Zhang, Huang, & Chen, 2008*). *Chen et. al (Chen, y otros, 2012)* ha expuesto la mejora de la eficiencia de eliminación del NO combinando el Fe con MgO, mejorando la velocidad de transformación de NO a NO₂

Aunque no hay un número relevante de trabajos que demuestren que el Fe puede mejorar la actividad fotocatalítica del NO con TiO₂ (*Ma, He, & Liu, 2015*), algunos autores (*Zhang, y otros, 2014; Reddy Putluru, y otros, 2015; Wu, Mul, & Van de Krol, 2011*) han resaltado la importancia de la presencia de Fe en combinación con otros metales (Mn y Mg) a la hora de eliminar estos compuestos, lo que sirve de precedente para estudiar el efecto de la presencia de Fe sólo en este *Capítulo 4*. La incorporación del Fe a la superficie del P25 sólo se ha realizado por un único método (impregnación), ya que, tras la revisión bibliográfica, los estados de oxidación del Fe, +2 y +3, parecen ser los responsables de la mejora del fotocatalizador para la eliminación de NO.

4.4.1.2.1 *Caracterización de los catalizadores*

En la *Tabla 4.7* se muestran los resultados de la caracterización del fotocatalizador modificado con Fe.

Tabla 4.7: Caracterización del catalizador modificado con Fe.

Catalizador	% Anatasa	Tamaño del cristal		Porcentaje en masa (%)			Área superficial ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Band gap (eV)	Volumen de poro ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
		Anatasa (nm)	Rutilo (nm)	Ti	O	Fe			
Fe-Imp	81.00	14.00	25.70	67.10	32.30	0.50	46.3	2.93	0.45

La composición de fases y el grado de cristalinidad del fotocatalizador se ha determinado mediante DRX, mostrándose el difractograma correspondiente en la *Figura 4.17*. En la *Tabla 4.7* se muestra el valor numérico del porcentaje de anatasa, así como del tamaño de cristal de la anatasa y rutilo. No se observan variaciones ni en el porcentaje de anatasa ni en el tamaño de cristal de anatasa y rutilo si se compara con los resultados de P25 mostrados en la *Tabla 3.5* de esta *Tesis Doctoral*. Teniendo en cuenta que no se ha realizado una modificación interna o profunda, estos parámetros no deben variar (*Araña, y otros, 2003*). En cuanto al análisis de la *Figura 4.17*, se observa que las fases cristalinas del TiO_2 presentes en el fotocatalizador modificado son anatasa y rutilo, identificadas por la base de datos COD como COD9009086 y COD9009083, respectivamente. No se ha detectado la presencia de Fe en los difractogramas realizados para Fe-Imp.

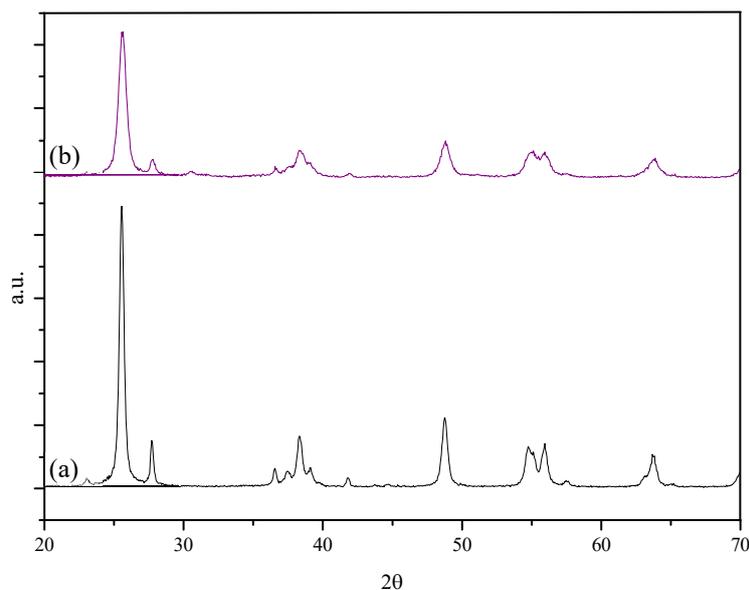


Figura 4.17: Difractogramas de P25 (a) y Fe-Imp (b).

Debido a que no se ha detectado la presencia de hierro en el análisis de DRX, se ha realizado un análisis por SEM para confirmar la presencia del metal. En la *Figura 4.18* se muestra una imagen de SEM y el mapa obtenido con sonda EDX, observándose la presencia del mismo en la superficie del TiO₂. Como dato numérico, en la *Tabla 4.7* se muestra el porcentaje en peso de cada uno de los elementos, obteniéndose que el porcentaje de hierro es del 0.5%. Se observa que el Fe no está igualmente distribuido a lo largo de la superficie del TiO₂. *Zhang et. al (Zhang, y otros, 2014)* también ha observado una dispersión similar de las partículas de Fe por el método de impregnación con 0.15% de Fe en superficie.

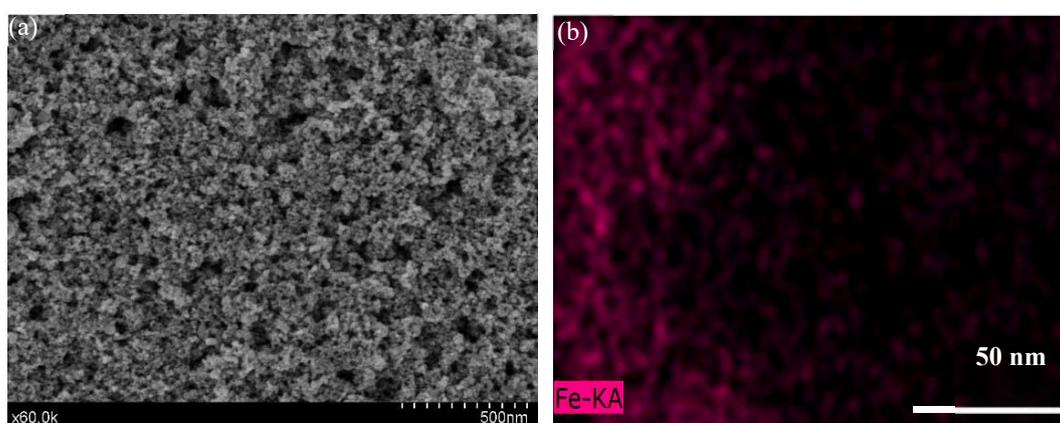


Figura 4.18: Imágenes SEM correspondientes a Fe-Imp.

Las propiedades de absorción del fotocatalizador Fe-Imp se han analizado por espectroscopia UV-Vis en modalidad de reflectancia difusa. La *Figura 4.19* muestra la función de Kubelka-Munk (detallado en la *Sección 3.2.5.6 del Capítulo 3*) frente a la longitud de onda del espectro barrido para la muestra con Fe en comparación con P25, que muestra un desplazamiento a longitudes de onda más altas. Además, en comparación con P25, Fe-Imp muestra un ligero aumento de absorción en la región del Vis, atribuido a la transición de los electrones excitados del Fe a la banda de conducción del TiO₂ (*Zhu, Chen, Zhang, Chen, & Anpo, 2006; Wu, Zheng, & Van de Krol, 2012*). Se destaca el cambio de color producido de P25 a Fe-Imp, presentando un color amarillento (*Figura 4.20*). A partir del espectro de reflectancia difusa de Fe-Imp y utilizando el método desarrollado por Tandon y Gupta descrito en la *Sección 3.2.5.6 del Capítulo 3*, se ha obtenido el valor del ancho de la banda prohibida (band-gap). Tal como se recoge en la *Tabla 4.7*, el valor de band-gap obtenido está por debajo de 3 eV.

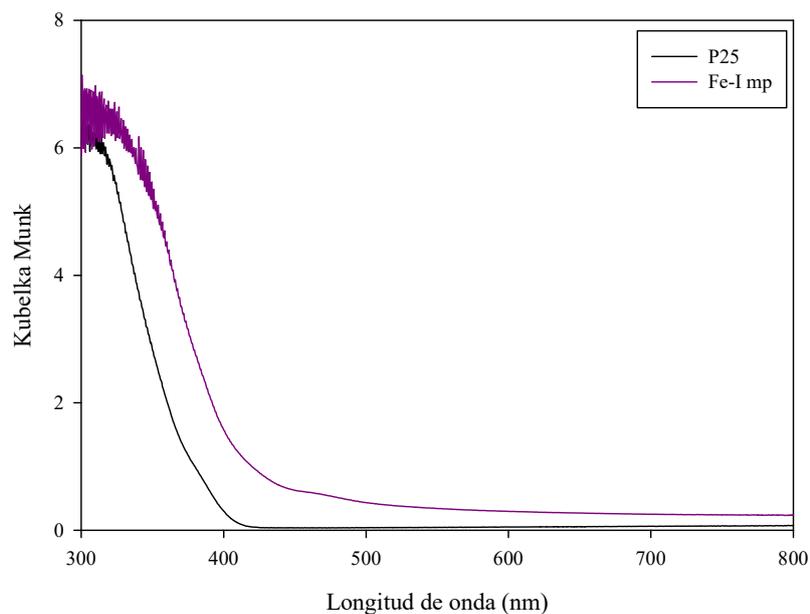


Figura 4.19: Espectro de reflectancia difusa UV-Vis en unidades Kubelka-Munk para P25 y Fe-Imp.



Figura 4.20: Aspecto visual del fotocatalizador Fe-Imp.

En cuanto al análisis de las partículas de Fe por TEM, en la *Figura 4.21* se muestran algunas imágenes correspondientes a Fe-Imp. No se detecta de forma certera la presencia de partículas de Fe. Es necesario tener en cuenta que la no detección de Fe en la superficie de TiO₂ puede ser atribuido a que los números atómicos del Ti y Fe son parecidos (*Wang, Böttcher, Bahnemann, & Dohrmann, 2003*), por lo que la diferencia de contraste en la densidad electrónica de ambos metales es pequeña. Este efecto es más pronunciado si el Fe está oxidado. Sin embargo, a pesar de no poder determinar con claridad la morfología de las partículas ni tener una distribución del tamaño de partículas, ya se ha confirmado

por SEM la presencia del metal, por lo que este hecho puede estar relacionado la sensibilidad del equipo.

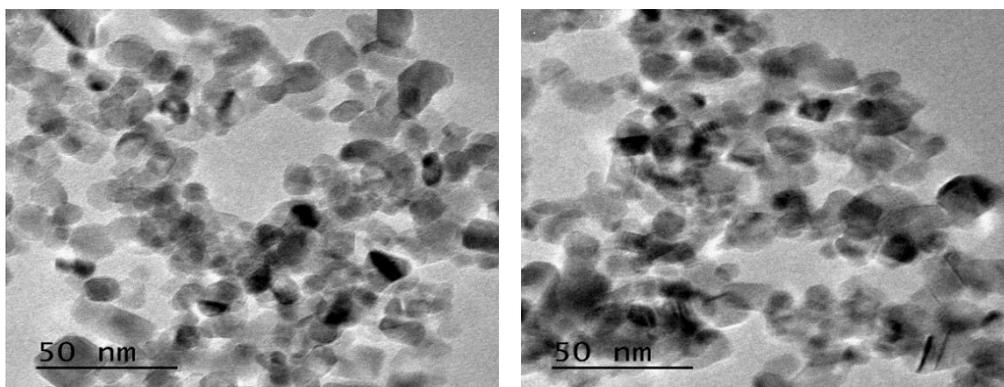


Figura 4.21: Imágenes de TEM correspondiente a Fe-Imp.

En la *Figura 4.22a* se muestra la isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno para Fe-Imp y P25, las cuales tiene un comportamiento muy similar a pesar de la incorporación del Fe a la superficie de P25. A pesar de que el volumen de gas adsorbido es ligeramente mayor para Fe-Imp, ambos fotocatalizadores presentan una isoterma que puede asociarse a una de tipo II sin límites de adsorción para valores altos de presiones, aunque con la presencia de ciclos de histéresis (*Thomas & Thomas, 2015*). Según se muestra en la *Tabla 4.7*, la superficie específica es similar a la correspondiente a P25 sin modificar (*Tabla 3.5 del Capítulo 3*). La mayoría de las publicaciones certifican la no variación significativa del área superficial del TiO₂ en presencia de este metal (*Araña, y otros, 2003; Navío, y otros, 1999*).

En la *Figura 4.22b* se observa que P25 presenta un volumen de gas adsorbido menor a Fe-Imp con una familia de poros principal con un diámetro medio aproximado de 25 nm, mientras que Fe-Imp aumenta el diámetro medio de poro hasta 39 nm. La disminución acusada de poros de menor tamaño puede atribuirse a que las partículas de Fe hayan ocupado parte de los poros libres pequeños durante el proceso de impregnación (*Zhang, y otros, 2014*). Por otro lado, los poros de mayor tamaño pueden corresponderse a los poros intraparticulares, ya que su tamaño es similar al de las propias partículas.

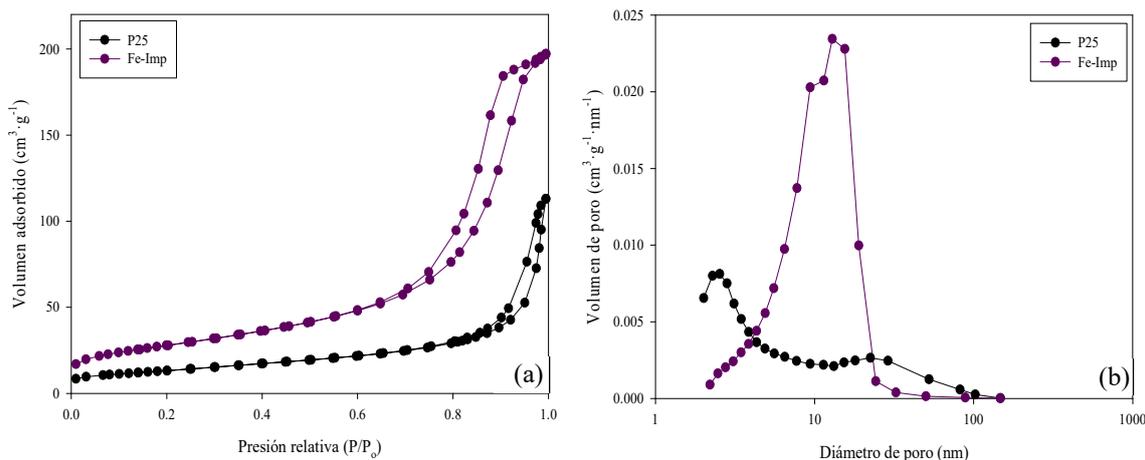


Figura 4.22: Isotherma de adsorción-desorción de N_2 (a) y distribución de tamaño de poro (b) para P25 y Fe-Imp.

Para el estudio de las propiedades superficiales de Fe-Imp, así como para determinar el estado de oxidación del Fe se ha realizado un estudio por XPS. En la Tabla 4.8 se muestran los valores de las energías de enlace a las que se han observado los picos del titanio ($Ti\ 2p_{3/2}$), del oxígeno ($O\ 1s$) y del hierro ($Fe\ 2p$).

Tabla 4.8: Resultados del estudio por XPS de las regiones del Ti, O y Fe para Fe-Imp.

Catalizadores	Energía enlace (Ti)	% at. Ti	Energía enlace (O)	% at. O	Energía enlace (Fe)	% at. Fe	O/Ti
Fe-Imp	458.67	26.36	529.67	72.38	710.67	1.26	2.20

En la Figura 4.23a se muestra el espectro XPS de la región $2p$ del Ti para el fotocatalizador modificado con Fe. La señal consiste en un doblete ($2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$) y el valor de la energía de enlace del pico principal (relativo al $Ti\ 2p_{3/2}$) se muestra en la Tabla 4.8. El valor observado, $458.7 \pm 0.5\ eV$, corresponde a la señal del Ti^{4+} del TiO_2 (Maicu, Hidalgo, Colón, & Navío, 2011). La señal del oxígeno aparece a valores próximos a $529.7 \pm 0.5\ eV$, como se muestra en la Tabla 4.8. Según se observa en la Figura 4.23b y tras la deconvolución de la señal del $O\ 1s$, esta está constituida por un pico intenso normalmente atribuido al oxígeno del TiO_2 presentando un hombro débil a energía de enlace superiores, aproximadamente a $532\ eV$, atribuido a oxígeno presente en especies carbonatos o en los

iones hidroxilo superficiales (Aramendía, y otros, 2008). Los desplazamientos observados para el Ti y el O con respecto a la señal de P25 son debido principalmente a la interacción del metal con la superficie del fotocatalizador. En la *Tabla 4.9* se muestra la cuantificación de los tipos de oxígenos según su enlace, lo que permite determinar que la relación de O/Ti no se ha visto modificada con la incorporación del metal (*Tabla 4.8*). En la *Figura 4.23c* se observa el espectro de XPS relativo al Fe en la región 2p. Al igual que ocurría con el Pt, debido a la pequeña cantidad de metal que contiene Fe-Imp, la relación pico-fondo para el Fe es baja y los picos aparecen poco definidos. Aun así y según la bibliografía, se observa un pico con energía de enlace a 709.7 eV, el cual se corresponde con Fe²⁺(2p_{3/2}) (Araña, y otros, 2003). Respecto a la presencia de Fe²⁺, también se observa un pico a 722.9 eV correspondiente a Fe²⁺(2p_{1/2}) (Rao, Sarma, Vasudevan, & Hegde, 1979). Sabiendo que el reactivo utilizado para la impregnación ha sido el sulfato de hierro (II), la presencia de iones Fe²⁺ está justificada. Por otro lado, se determina la presencia también de Fe³⁺(2p_{3/2}) por el pico satélite situado en 714.7 eV, debiendo estar su máximo en 711.4 eV, probablemente solapado con el pico intenso de Fe²⁺(2p_{3/2}) (Shinde & Madras, 2012; Scheffe, y otros, 2009). La energía de enlace a 728.6 eV también está asociada a la presencia de Fe³⁺(2p_{1/2}) (Zhu, Chen, Zhang, Chen, & Anpo, 2006). No se ha observado, como cabía esperar, la presencia de Fe metálico (707 eV) (Scheffe, y otros, 2009). Por tanto, la mayor parte del Fe está en su estado de oxidación Fe²⁺, aunque la presencia del estado de oxidación Fe³⁺, en un grado significativamente menor, no puede ser excluido.

Tabla 4.9: Resultado de la deconvolución de la señal 1s del O para los diferentes fotocatalizadores modificados con Fe.

Catalizadores	Red cristalina		Hidroxilos/carbonatos	
	Energía enlace (eV)	% at.	Energía enlace (eV)	% at.
Fe-Imp	529.54	87.06	531.48	12.94

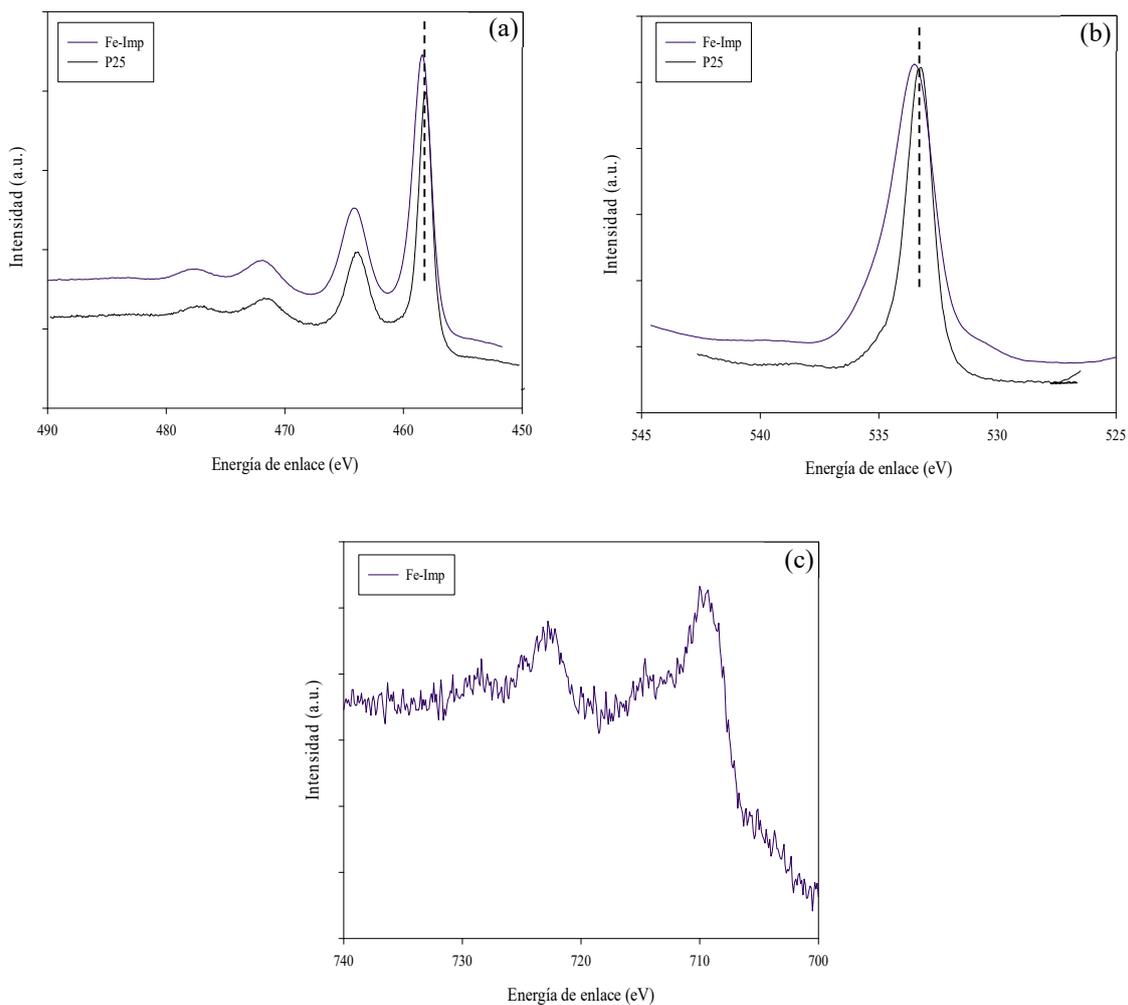


Figura 4.23: Espectros XPS de la región 2p del Ti (a), de la región 1s del O (b) y de la región 2p del Fe (c) para Fe-Imp.

4.4.1.2.1 Caracterización de los depósitos

En la *Figura 4.24* se muestran algunas imágenes de SEM donde se puede visualizar el perfil correspondiente al depósito de $1.16 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ con Fe-Imp. Se observa que no tiene un perfil homogéneo, estando éste entre 218-3650 nm presentando aglomerados grandes.

Por otro lado, se ha determinado la adhesión del depósito al soporte (norma ASTM Standard D3330/D3330M). Se ha observado que tiene una adhesión buena (15-35%), la misma que cuando se deposita el fotocatalizador P25 sin modificar (*Tabla 3.6* del *Capítulo 3*).

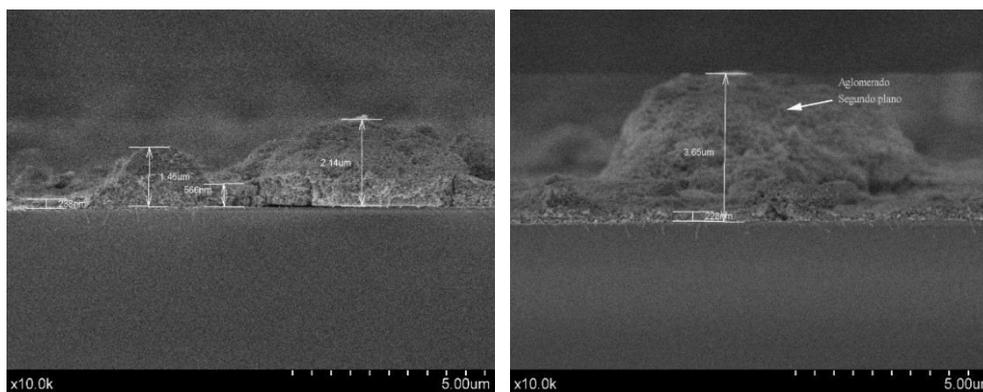


Figura 4.24: Grosor del depósito de $1.16 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de Fe-Imp obtenido por SEM.

4.4.1.2.2 Estudio de fotoactividad

En cuanto al estudio de fotoactividad relativo a Fe-Imp, éste se ha realizado con diferentes grados de humedad. En la *Figura 4.25* se muestra la evolución de las especies de NO, NO₂ y NO_x con respecto al tiempo, mientras que en la *Tabla 4.10* se presenta el porcentaje de NO eliminado, NO₂ generado y NO_x eliminado para cada condición de humedad ensayada. En la *Figura 4.25* se muestra la diferencia notable en la evolución de las especies para 0% y 65% HR. Después del pronunciado descenso inicial tras el encendido de la lámpara, en el caso de 0% HR, NO asciende de forma gradual mientras que, para 65% HR, se produce un pico en los primeros 15 minutos de iluminación y se mantiene prácticamente constante a valores muy bajos después de éste. En cuanto al NO₂, este se genera en mayor medida para 65% HR, creciendo bruscamente en los primeros 30 minutos de radiación y posteriormente ascendiendo muy ligeramente. Analizando los porcentajes de eliminación, en ausencia de humedad, el porcentaje de NO eliminado es mucho menor que cuando la corriente de entrada está humidificada, consiguiéndose, en este último caso, una eliminación mayor al 80%. En cuanto a la generación de NO₂, ésta aumenta según aumenta la humedad en el sistema. En relación a los NO_x eliminados, Fe-Imp con 0% HR elimina un 53.13%, mientras que para 65% HR, elimina un 33.56%.

Según estos resultados y en contraposición con lo que ha publicado por *Ma et. al* (*Ma, He, & Liu, 2015*), la presencia de Fe en la superficie del fotocatalizador P25 no mejora la actividad del mismo sin modificar. Sin embargo, teniendo en cuenta la relevancia del estado de oxidación del Fe, así como su método de obtención para la eliminación de NO y otros compuestos (*Ma, He, & Liu, 2015; Sun, y otros, 2012*), éste

puede ser el factor más relevante para la no mejora en los resultados obtenidos en esta *Tesis Doctoral*.

Tabla 4.10: Porcentaje de NO eliminado, NO₂ generado y NO_x eliminado para Fe-Imp con diferentes condiciones de humedad.

	NO eliminado (%)	NO ₂ generado (%)	NO _x eliminado (%)
Fe-Imp 0% HR	53.45	0.32	53.13
Fe-Imp 25% HR	83.61	17.67	65.94
Fe-Imp 40% HR	81.29	35.52	45.76
Fe-Imp 65% HR	85.40	51.84	33.56

Según los estudios de XPS obtenidos, la mayor parte del hierro está en forma de Fe²⁺, aunque hay también partículas que contienen Fe³⁺. *Wu et. al (Wu, Mul, & Van de Krol, 2011)* y *Miyata et. al (Miyata, Nakagawa, Miyagawa, & Kubokawa, 1988)* han publicado que los sitios más activos para la adsorción del NO son los correspondiente al Fe³⁺ y, aunque también se adsorben en Fe²⁺, no lo hacen de forma tan efectiva. Sin embargo, esta unión rara vez es detectada debido al fácil desplazamiento de las moléculas de NO adsorbidas por las moléculas de agua presentes en la fase gas (*Wu, Mul, & Van de Krol, 2011*). Según *Wu et. al (Wu, Mul, & Van de Krol, 2011)*, este hecho ocurre porque la molécula de agua presenta un momento dipolar mayor que la molécula de NO, por lo que consigue una unión de coordinación mayor con la especie Fe³⁺. En relación a la generación de NO₂, aumenta en presencia de humedad. Esto puede ser debido a la formación de capas de agua en la superficie del fotocatalizador (*Sleiman, Conchon, Ferronato, & Chovelon, 2009*), lo que dificulta la adsorción de la molécula de NO₂, no permitiendo que éstas sean fácilmente oxidadas hasta NO₃⁻.

Los resultados de la eficiencia fotocatalítica para el rango del Vis de Fe-Imp no mejoran los obtenidos por P25 sin modificar. Esto puede ser debido a que, dentro de los diferentes métodos, el Fe impregnado es el que presenta menor absorbancia en este rango (*Ma, He, & Liu, 2015*), a pesar de que se han mostrado diferencias relevantes con respecto a P25 en el desplazamiento hacia el Vis. *Ma et. al (Ma, He, & Liu, 2015)* han demostrado que, de entre los diferentes métodos de incorporación de Fe, la impregnación es de los que menos actividad muestra en el Vis.

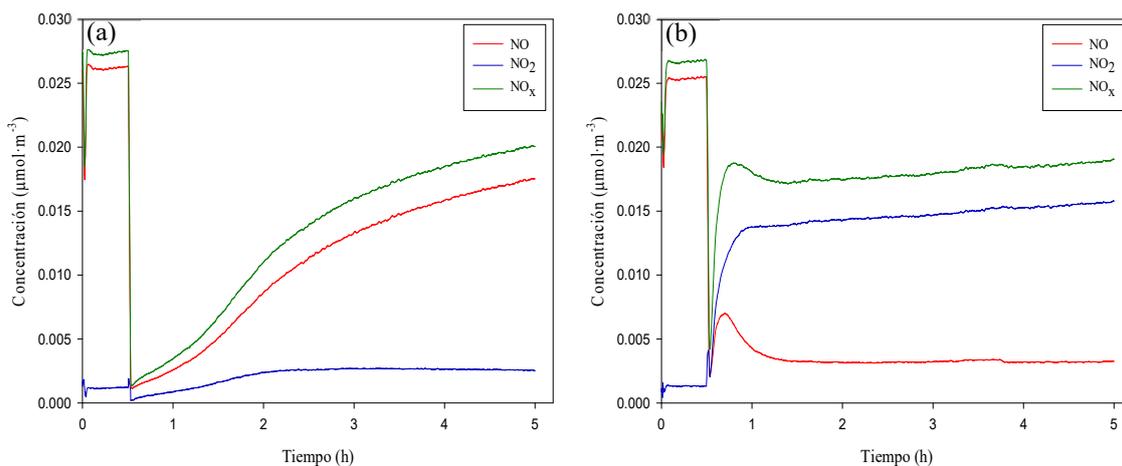


Figura 4.25: Evolución de especies para: Fe-Imp 0%HR (a) y Fe-Imp 65%HR (b).

4.4.1.3 Oro

A pesar de que el Au es un metal poco reactivo, ha experimentado una mayor importancia en la catálisis heterogénea después del trabajo publicado por *Haruta* (*Haruta, 1997*), donde se demostró que, cuando el Au es depositado sobre determinados óxidos metálicos en forma de partículas ultra-finas, su comportamiento químico cambia notablemente. Con respecto a las aplicaciones fotocatalíticas, la adición de nanopartículas de Au ha sido estudiada como una vía para aumentar la fotoactividad del TiO₂, siendo esta estrategia una línea relevante de la investigación actual en fotocatalisis heterogénea (*Maicu M. , 2010*). Como se ha descrito anteriormente, existen numerosos estudios que demuestran que la deposición de Au y de otros metales sobre la superficie del TiO₂ mejora notablemente su actividad fotocatalítica tanto en fase acuosa como gaseosa (*Ayati, y otros, 2014; Li, y otros, 2007; Verbruggen, 2015*), aunque hasta el momento, son escasos los trabajos destinados a la oxidación de NO_x (*Hernández-Fernández, y otros, 2009; Hernández-Fernández, y otros, 2010; Herranz, Deng, Cabot, Liu, & Salmeron, 2011*). *Hernández-Fernández et. al* (*Hernández-Fernández, y otros, 2009*) han sintetizado un fotocatalizador basado en TiO₂ por el método de sol-gel, incorporando el Au en la síntesis. Ha demostrado que el fotocatalizador sintetizado con 0.5% de Au presenta una oxidación de 150 ppm de NO elevada, atribuyendo su mejora, principalmente, al tamaño de las partículas metálicas en el fotocatalizador. Por otro lado, *Hernández-Fernández et. al* (*Hernández-Fernández, y otros, 2010*) estudiaron la fotoactividad de TiO₂ con Au por el método de deposición-precipitación con urea, obteniendo degradaciones de NO con 150

ppm por encima del 96% con 0.3% de Au. Por su parte, *Herranz et. al* (*Herranz, Deng, Cabot, Liu, & Salmeron, 2011*) han efectuado un estudio de adsorción de NO y O₂ sobre partículas dispersadas de Au con diferentes diámetros (2-5 nm) sobre TiO₂ y SiO₂, resaltando la importancia de un menor tamaño de partícula para el proceso de adsorción de NO. Atribuyen este hecho a que el NO se adsorbe únicamente en el TiO₂ y probablemente, en los bordes de las nanopartículas metálicas, los cuales son proporcionalmente más abundantes en pequeñas partículas.

Teniendo en cuenta los trabajos anteriores y sabiendo que existe una fuerte dependencia entre la fotoactividad obtenida y la ruta sintética utilizada (*Bamwenda, Tsubota, Nakamura, & Haruta, 1995*), en esta *Tesis Doctoral* se pretende estudiar el efecto de la presencia de partículas de Au en la fotoactividad de NO, incorporándolo por fotodeposición (Au-Fdp) y por reducción química (Au-RQ) para la eliminación de NO. En este caso, al igual que ocurría con el Pt, el aspecto visual de los dos catalizadores sintetizados es similar (*Figura 4.26*).

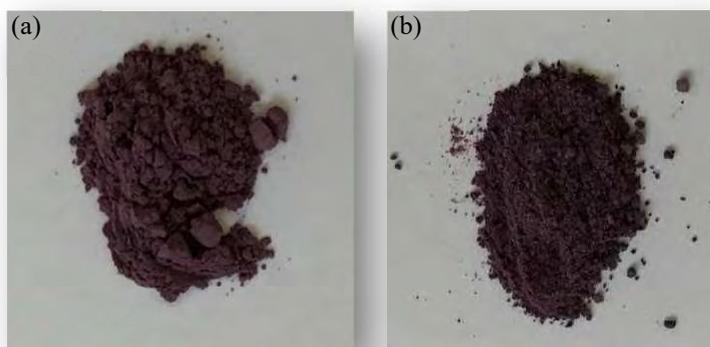


Figura 4.26: Aspecto visual de los fotocatalizadores modificados con Au: Au-Fdp (a) y Au-RQ (b).

4.4.1.3.1 Caracterización de los catalizadores

En la *Tabla 4.11* se muestran los resultados de caracterización más relevantes de los fotocatalizadores modificados con Au.

Tabla 4.11: Caracterización de los catalizadores modificados con Au.

Catalizador	% Anatasa	Tamaño del cristal		Porcentaje en masa (%)			Área superficial (m ² ·g ⁻¹)	Band gap (eV)	Volumen de poro (cm ³ ·g ⁻¹)
		Anatasa (nm)	Rutilo (nm)	Ti	O	Au			
Au-Fdp	80.70	13.20	26.90	60.20	39.40	0.40	52.87	2.95	0.49
Au-RQ	80.90	13.00	24.40	59.40	39.90	0.30	54.76	2.81	0.47

La composición de fases y el grado de cristalinidad de los fotocatalizadores se ha determinado mediante DRX y los difractogramas relativos a los dos fotocatalizadores modificados comparados con P25 se muestran en la *Figura 4.27*. En la *Tabla 4.11* únicamente se muestran los valores numéricos del porcentaje de anatasa, así como de los tamaños de cristales de la anatasa y rutilo para los catalizadores modificados con Au. En los dos catalizadores modificados se observa que el porcentaje de anatasa se ha mantenido invariable, disminuyendo ligeramente los tamaños de cristales de anatasa y rutilo si se compara con los resultados de P25 mostrado en la *Tabla 3.5* de esta *Tesis Doctoral*. Se observa que las fases cristalinas del TiO₂ presentes en los tres catalizadores son anatasa y rutilo, identificadas por la base de datos COD como COD9009086 y COD9009083, respectivamente. Se observa además que, en ningún caso, los difractogramas de rayos-X de las muestras modificadas presentan picos de difracción correspondientes al metal. Los diferentes picos atribuidos al oro deberían estar situados aproximadamente en $2\theta = 38^\circ, 44^\circ, 64^\circ, 78^\circ$ (*Hernández-Fernández, y otros, 2009; Hernández-Fernández, y otros, 2010; Ortega Méndez, y otros, 2014*), aunque el pico más intenso del Au y correspondiente al plano (111) debería aparecer a un ángulo de difracción $2\theta = 38.3^\circ$ (*Maicu M., 2010*). *Chang et. al (Chang, Chen, & Yeh, 1998)* han demostrado que no se puede detectar por DRX partículas de Au reducido si su tamaño es inferior a 5 nm.

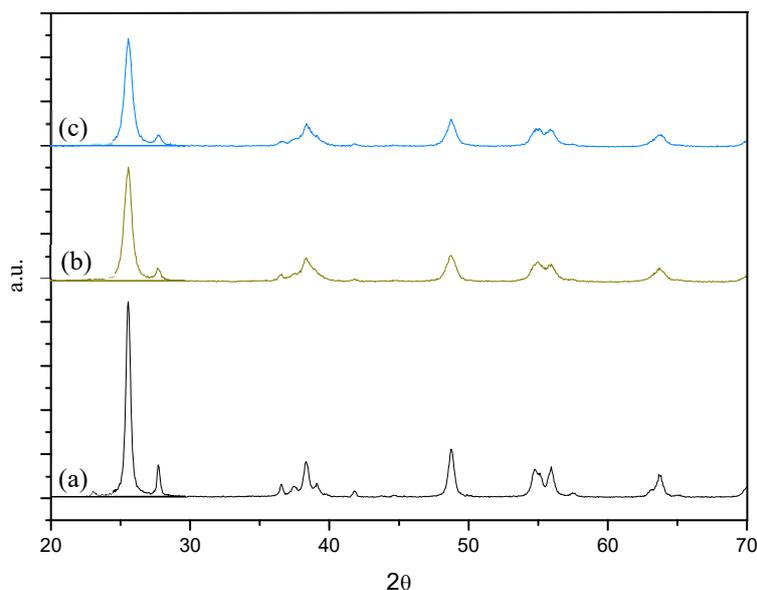


Figura 4.27: Difractogramas de P25 (a), Au-Fdp (b) y Au-RQ (c).

Para confirmar la presencia de Au en los dos fotocatalizadores sintetizados, en la *Figura 4.28* se muestran algunas imágenes de SEM, observándose la presencia de partículas de Au distribuidas a lo largo de la superficie de P25, tanto para Au-Fdp como para Au-RQ. Como dato numérico, en la *Tabla 4.11* se muestra el porcentaje en peso de cada uno de los elementos en ambos fotocatalizadores, mostrando que hay una mayor cantidad de partículas del metal en Au-Fdp. Esto puede ser atribuido al pH del medio donde se ha modificado el catalizador, siendo en la fotodeposición un pH ácido y en la reducción química, un pH ligeramente básico. *Ivanova et. al (Ivanova, Petit, & Pitchon, 2004)* han publicado que, para la fotodeposición de Au con el precursor HAuCl_4 (igual al empleado en esta Tesis Doctoral), la aproximación de las partículas a la superficie del TiO_2 se favorece con pHs inferiores a 5 debido a que a esos pHs hay una carga positiva en la superficie del TiO_2 que provoca una fuerte interacción entre las partículas de catalizador y el Au y, en consecuencia, una mayor carga de éste. Este hecho puede estar siendo relevante para observar una mayor cantidad de partículas de Au en Au-Fdp.

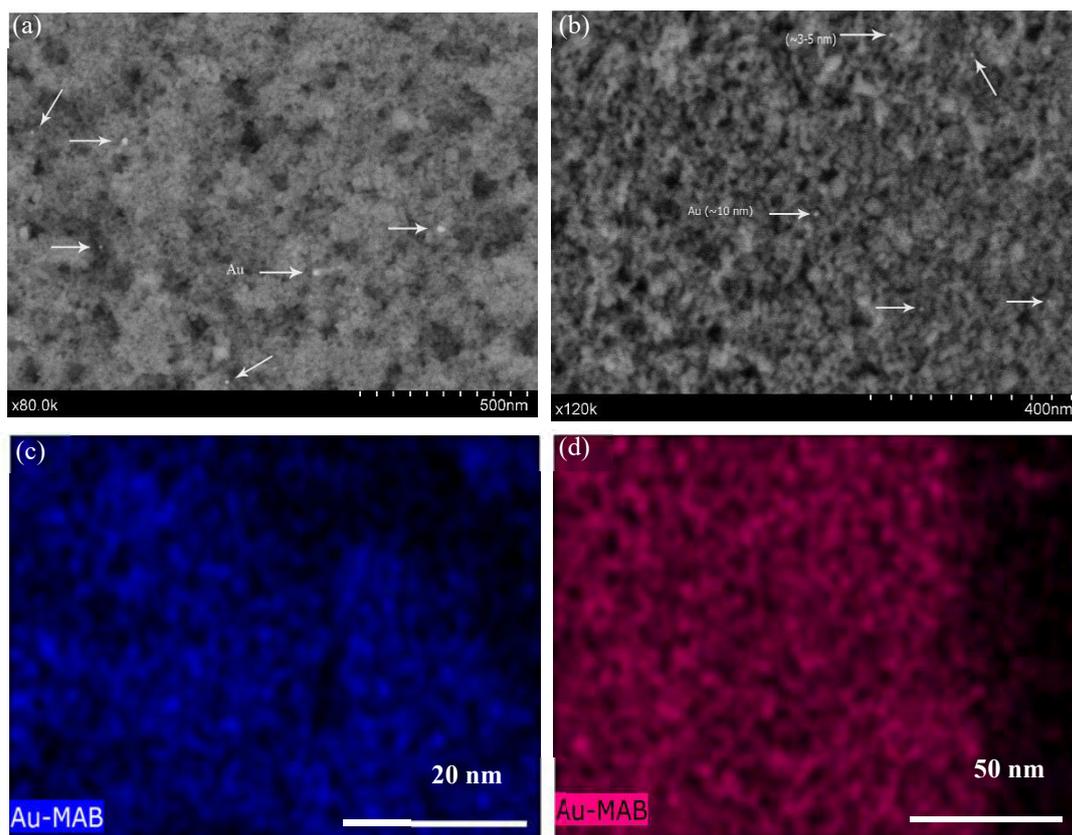


Figura 4.28: Imágenes de SEM de Au-Fdp (a)-(c) y Au-RQ (b)-(d).

Las propiedades de absorción de los fotocatalizadores modificados con Au fueron estudiadas por espectroscopia UV-Vis en modalidad de reflectancia difusa. La *Figura 4.29* muestra la función de Kubelka-Munk (detallado *Sección 3.2.5.6 del Capítulo 3*) frente a la longitud de onda del espectro barrido para las muestras con Au en comparación con P25. En los catalizadores modificados aparece una banda ancha entre 500-620 nm con un máximo en 540 nm, lo que se atribuye a la resonancia de los plasmones superficiales de Au (*Hernández-Fernández, y otros, 2010; Ortega Méndez, y otros, 2014*). Se ha demostrado que la absorción de plasmones surge de la oscilación colectiva de los electrones libres de la banda de conducción que son inducidos por la radiación electromagnética incidente (*Hernández-Fernández, y otros, 2010; Zanella, Giorgio, Shin, Henry, & Louis, 2004; Kamat, 2002*). A partir de estos espectros de reflectancia difusa y utilizando el método desarrollado por Tandon y Gupta, descrito en la *Sección 3.2.5.6 del Capítulo 3*, se han obtenido los valores del ancho de la banda prohibida (band-gap) para los fotocatalizadores modificados con Au. Tal como se muestra en la *Tabla 4.11*, los valores de band-gaps están por debajo de 3 eV.

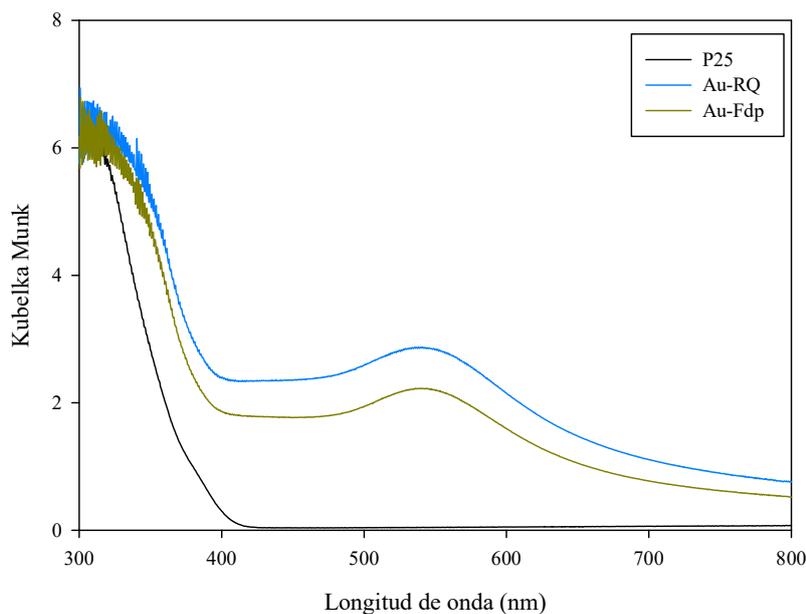


Figura 4.29: Espectro de reflectancia difusa UV-Vis en unidades Kubelka-Munk para P25, Au-Fdp y Au-RQ.

Para el estudio de la morfología de las partículas metálicas se ha realizado un estudio por TEM de las muestras modificadas con Au. Este análisis ha proporcionado una relevante información sobre el tamaño de los depósitos de Au y su dispersión en ambos métodos de modificación, así como la morfología de las partículas metálicas. En la *Figura 4.30* se muestran algunas de las imágenes seleccionadas. Analizando las imágenes se observan los cristales correspondientes al TiO₂ con partículas de Au depositadas en la superficie de estos como puntos de color oscuro. Se muestra que Au-RQ tiene partículas de Au más pequeñas, aunque en la *Figura 4.31* se perciben estas diferencias de forma más clara analizando la distribución de tamaño de partículas de Au según el método de deposición utilizado. Se observa una mayor dispersión de tamaños de partículas metálicas en Au-RQ, habiendo nanopartículas más pequeñas que en el caso del fotocatalizador Au-Fdp. La mayoría de las partículas para Au-RQ están por debajo de 5 nm mientras que para Au-Fdp, las nanopartículas son ligeramente más grandes, estando la mayor parte de las mismas entre 6-9 nm.

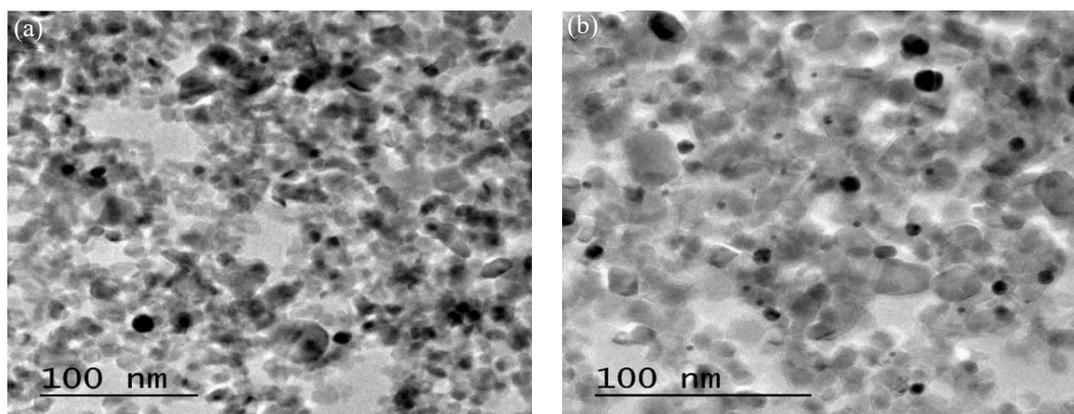


Figura 4.30: Imágenes TEM de Au-Fdp (a) y Au-RQ (b).

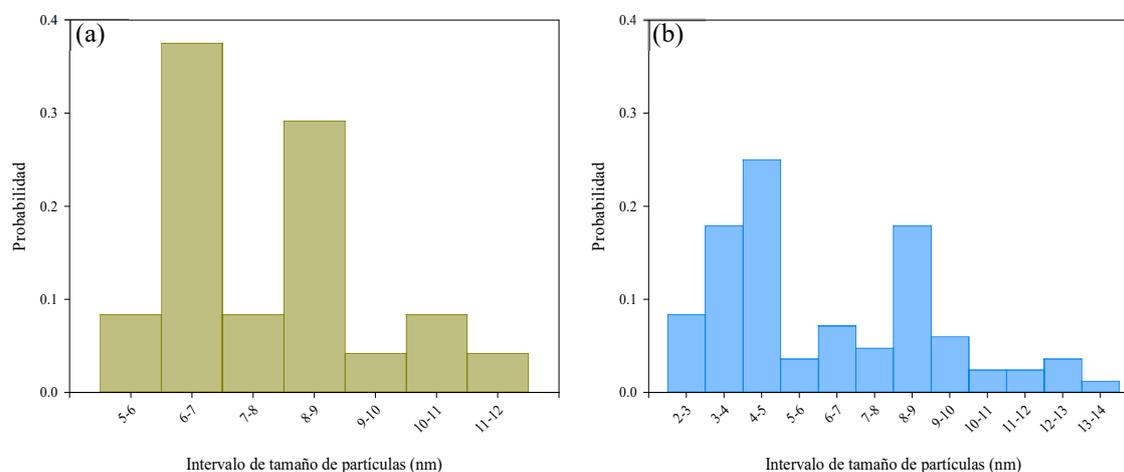


Figura 4.31: Distribución de tamaños de partículas de Au para Au-Fdp (a) y Au-RQ (b).

Analizando la superficie específica y el volumen de poro de los fotocatalizadores modificados con Au con respecto a P25 sin modificar, se observa que la superficie específica que se muestran en la *Tabla 4.11* es prácticamente igual que la correspondiente a P25 sin modificar (*Tabla 3.5* del *Capítulo 3*). Este hecho es semejante a lo que han observado otros autores (*Ortega Méndez, y otros, 2014; Iliev, Tomova, Bilyarska, & Tyuliev, 2007; Tahir, Tahir, Aishah, & Amin, 2015*), donde la incorporación de partículas metálicas no supone un aumento considerable del área superficial del TiO₂ de partida (P25). En la *Figura 4.32a* se muestran las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno para P25, Au-Fdp y Au-RQ, las cuales tienen un comportamiento muy similar entre sí. Pueden asociarse a una isoterma de tipo II sin límites de adsorción para valores altos de

presiones, aunque con la presencia de ciclos de histéresis (*Thomas & Thomas, 2015*), siendo ésta la forma típica de un adsorbente no poroso.

Según se muestra en la *Figura 4.32b*, los dos fotocatalizadores modificados con Au presentan el mismo comportamiento con respecto al volumen de poro, mostrando un volumen similar y un diámetro medio de poro de 15-16 nm, siendo los poros de mayor volumen que los de P25 sin modificar. Es probable que, cuando se incorporan partículas metálicas de Au a P25, los poros de menor tamaño sean taponados por el propio metal, apareciendo poros de mayor tamaño que pueden ser atribuibles a poros intraparticulares. Éstos aumentan debido al menor empaquetamiento de las partículas cuando se incorpora el Au a la superficie, independientemente del método de deposición.

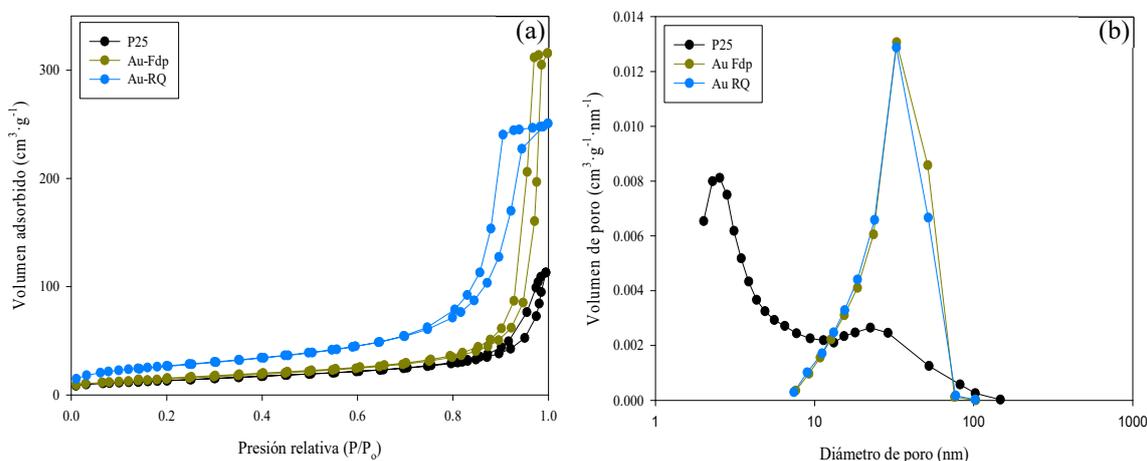


Figura 4.32: Isotherma de adsorción-desorción de N₂ (a) y distribución de tamaño de poro (b) para P25, Au-Fdp y Au-RQ.

Para el estudio de las propiedades superficiales de los catalizadores modificados, así como para determinar el estado de oxidación de las partículas metálicas incorporadas se ha realizado un estudio por XPS. En la *Tabla 4.12* se muestran los valores de las energías de enlace a las que se han observado los picos del titanio (Ti 2p_{3/2}), del oxígeno (O1s) y del oro (Au 4f).

Tabla 4.12: Resultados del estudio por XPS de las regiones del Ti, O y Au para Au-Fdp y Au-RQ.

Catalizadores	Energía enlace (Ti)	% at. Ti	Energía enlace (O)	% at. O	Energía enlace (Au)	% at. Au	O/Ti
Au-Fdp	457.55	28.33	528.35	71.57	82.55	0.10	2.2
Au-RQ	457.84	29.17	528.84	70.76	82.84	0.09	2.2

En la *Figura 4.33a* se muestra el espectro XPS de la región $2p$ del Ti para los dos fotocatalizadores modificados con Au. La señal consiste en un doblete ($2p_{1/2}$ y $2p_{3/2}$) y los valores de la energía de enlace del pico principal (relativo al Ti $2p_{3/2}$) de los mismos están recogidos en la *Tabla 4.12*. El valor observado, 457.7 ± 0.5 eV, corresponde a la señal del Ti⁴⁺ del TiO₂ (Maicu, Hidalgo, Colón, & Navío, 2011). La señal del oxígeno aparece a valores próximos a 528.5 ± 0.5 eV, como se muestra en la *Tabla 4.12*. Tras la deconvolución, se determina que la señal del O $1s$ está constituida por un pico intenso normalmente atribuido al oxígeno del TiO₂ presentando un hombro débil a energía de enlace superiores, aproximadamente a 532 eV, atribuido a oxígeno presente en especies carbonatos o en los iones hidroxilo superficiales (Aramendía, y otros, 2008). Tanto para la señal del Ti como del O, se observa un ligero desplazamiento de la señal para Au-Fdp y Au-RQ, el cual está atribuido a las interacciones del metal con el titanio y el oxígeno (Radnik, Mohr, & Claus, 2003). Este desplazamiento es algo más pronunciado para Au-RQ. En la *Tabla 4.13* se muestra la cuantificación de los tipos de oxígenos según su enlace, lo que permite determinar que la relación de O/Ti no se ha visto modificada con la incorporación del metal (*Tabla 4.12*).

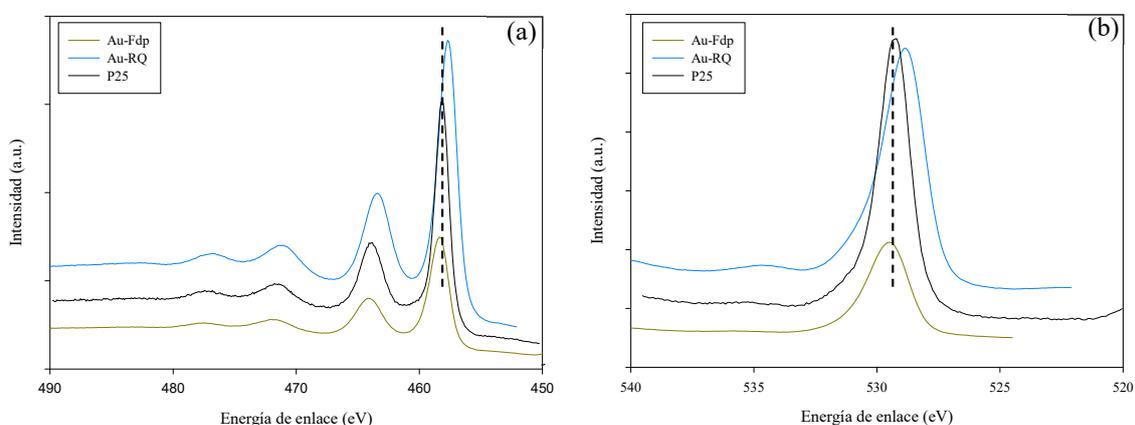


Figura 4.33: Espectros XPS de la región $2p$ del Ti (a) y de la región $1s$ del O (b) para Au-Fdp y Au-RQ.

Tabla 4.13: Resultado de la deconvolución de la señal 1s del O para Au-Fdp y Au-RQ.

Catalizadores	Red cristalina		Hidroxiolos/carbonatos	
	Energía enlace (eV)	% at.	Energía enlace (eV)	% at.
Au-Fdp	528.52	86.96	530.00	13.04
Au-RQ	528.61	89.95	530.54	10.05

En la *Figura 4.34* se observan los espectros de XPS relativos a la región 4f del Au de los dos fotocatalizadores modificados. Debido a la pequeña cantidad de metal que contienen las muestras, la relación pico-fondo es baja y los picos aparecen poco definidos. La región del Au (4f) se caracteriza por un doblete correspondiente a las señales de los picos Au 4f_{7/2} y Au 4f_{5/2} con una separación de unos 3.7 eV (*Jiang, y otros, 2010*). El doblete correspondiente al oro metálico (Au⁰) está localizado a 84.0 eV (4f_{7/2}) y 87.5 eV (Au 4f_{5/2}) (*Herranz, Deng, Cabot, Liu, & Salmeron, 2011; Jiang, y otros, 2010*), mientras que el doblete de los estados oxidados del oro aparece a valores de energías de enlaces superiores (Au⁺ 4f_{7/2} 84.7 eV y Au⁺³ 4f_{7/2} 85.2 eV) (*Radnik, Mohr, & Claus, 2003; Dimitratos, Villa, Bianchi, Pratia, & Makkee, 2006*). Por medio del análisis de deconvolución ha sido posible realizar una estimación de los estados de oxidación del Au en estado metálico y en los estados oxidados (Au⁺/ Au⁺³). En Au-Fdp se detecta el doblete correspondiente al Au⁰ con picos localizados a 83.7 eV (4f_{7/2}) y 87.4 eV (Au 4f_{5/2}) con una diferencia entre picos de 3.7 eV y que están dentro de los valores asignables al estado metálico del Au (*Kim, y otros, 2013; Kruse & Chenakin, 2011; Hidalgo, Murcia, Navío, & Colón, 2011*). Estos mismos picos aparecen en Au-RQ donde los picos del doblete de la especie Au⁰ aparecen a 83.1 eV y 86.7 eV ($\Delta E \sim 3.7$ eV). Además, en ambas muestras, aparecen otras contribuciones a valores de energías de enlaces superiores y que podrían asignarse a estados oxidados del oro (Au ^{δ^+}) (*Hidalgo, Murcia, Navío, & Colón, 2011*). Se puede concluir que, en ambas muestras existe el Au como Au⁰ y se evidencia picos menos intensos asignables a estados oxidados del oro (Au ^{δ^+}). La relación Au ^{δ^+} /Au⁰ es menor en la muestra Au-Fdp. Utilizando los mismos métodos de modificación, *Maicu (Maicu M. , 2010)* ha obtenido resultados similares de los estados de oxidación del Au para Au-Fdp y Au-RQ. Las pequeñas variaciones con respecto a las energías de enlace teóricas vienen dadas por las interacciones del metal con el titanio (*Radnik, Mohr, & Claus, 2003*).

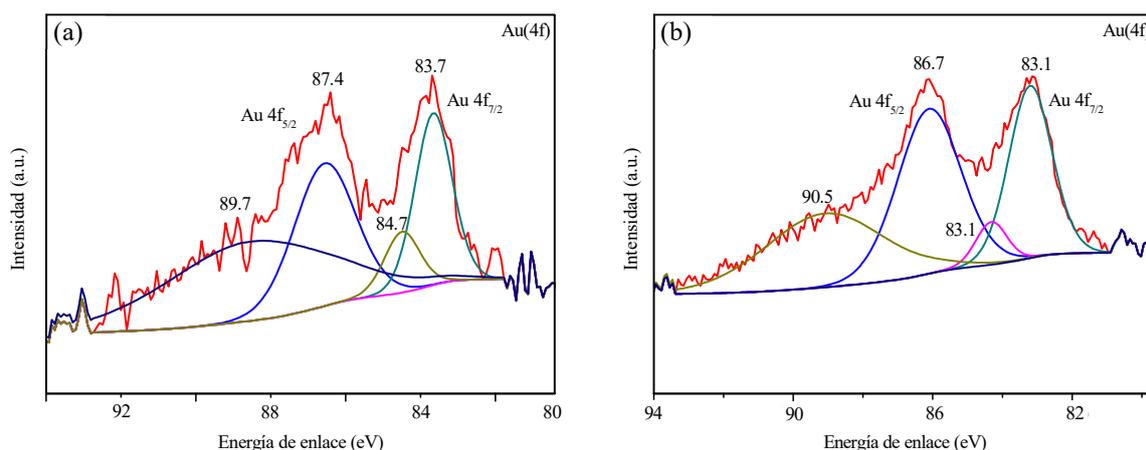


Figura 4.34: Espectros XPS correspondientes al Au (región 4f) para los fotocatalizadores modificados: Au-Fdp (a) y Au-RQ (b).

4.4.1.3.2 Caracterización de los depósitos

En la Figura 4.35 se muestran los perfiles de los depósitos con los diferentes fotocatalizadores modificados con $1.16 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$. Se observa que los depósitos no poseen perfiles regulares, mostrando el depósito de Au-Fdp mayores espesores que los depósitos de Au-RQ. Analizando varias imágenes se ha determinado que los espesores están comprendidos entre 225-5140 nm.

Además de los espesores de los depósitos, es muy importante determinar su adhesión al soporte. Haciendo uso de la norma ASTM Standard D3330/D3330M, se ha determinado que ambos depósitos con Au tienen una adhesión buena (15-35%), la misma que cuando se deposita el fotocatalizador P25 sin modificar (Tabla 3.6 del Capítulo 3).

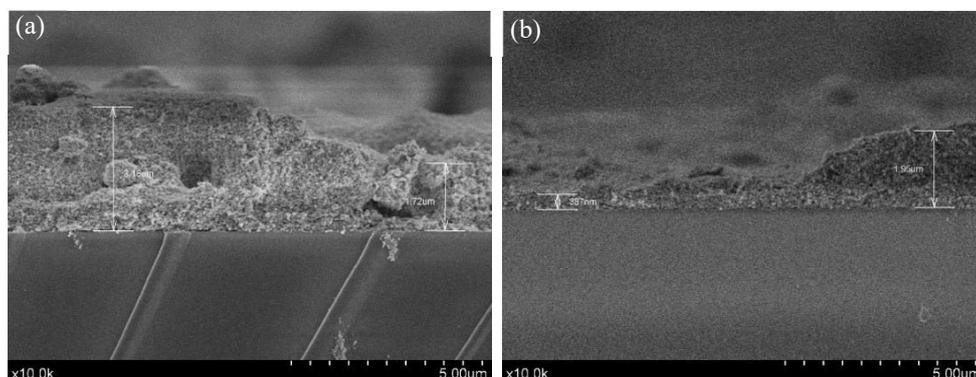


Figura 4.35: Grosor del depósito de $1.16 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ de Au-Fdp (a) y Au-RQ (b) obtenido por SEM.

4.4.1.3.3 Estudio de fotoactividad

En cuanto al estudio de fotoactividad relativo a los fotocatalizadores modificados con Au, en la *Figura 4.36* se muestra la evolución de NO, NO₂ y NO_x con distintas condiciones de HR con respecto al tiempo de Au-Fdp y Au-RQ. En ninguno de los casos de estudio se ha establecido un estado de equilibrio. La eliminación de NO es prácticamente similar en todos los casos, sin percibir diferencias notables entre Au-Fdp y Au-RQ. Las diferencias se centran en la evolución de NO₂, siendo esta mayor para Au-Fdp en todos los casos de estudio. Analizando la *Tabla 4.14* con los porcentajes de eliminación obtenidos, se certifica que Au-RQ elimina más independientemente del grado de humedad, aunque esta perjudica el proceso de fotocatalisis. Este comportamiento está atribuido a la competencia del agua con el NO por los centros activos del fotocatalizador (Ângelo, Andrade, Madeira, & Mendes, 2013) y a la formación de capas de agua en la superficie del TiO₂ que impiden el proceso oxidativo (Sleiman, Conchon, Ferronato, & Chovelon, 2009).

Tabla 4.14: Porcentaje de NO eliminado, NO₂ generado y NO_x eliminado para Pt-Fdp y Pt-RQ con diferentes condiciones de humedad.

	NO eliminado (%)	NO ₂ generado (%)	NO _x eliminado (%)		NO eliminado (%)	NO ₂ generado (%)	NO _x eliminado (%)
Au-Fdp 0% HR	94.70	0.00	94.70	Au -RQ 0% HR	95.01	0.00	95.01
Au -Fdp 25% HR	93.72	30.74	62.97	Au -RQ 25% HR	96.02	2.89	93.13
Au -Fdp 40% HR	94.78	27.89	66.89	Au -RQ 40% HR	94.31	7.64	86.67
Au -Fdp 65% HR	94.33	43.37	50.96	Au -RQ 65% HR	91.26	17.32	73.94

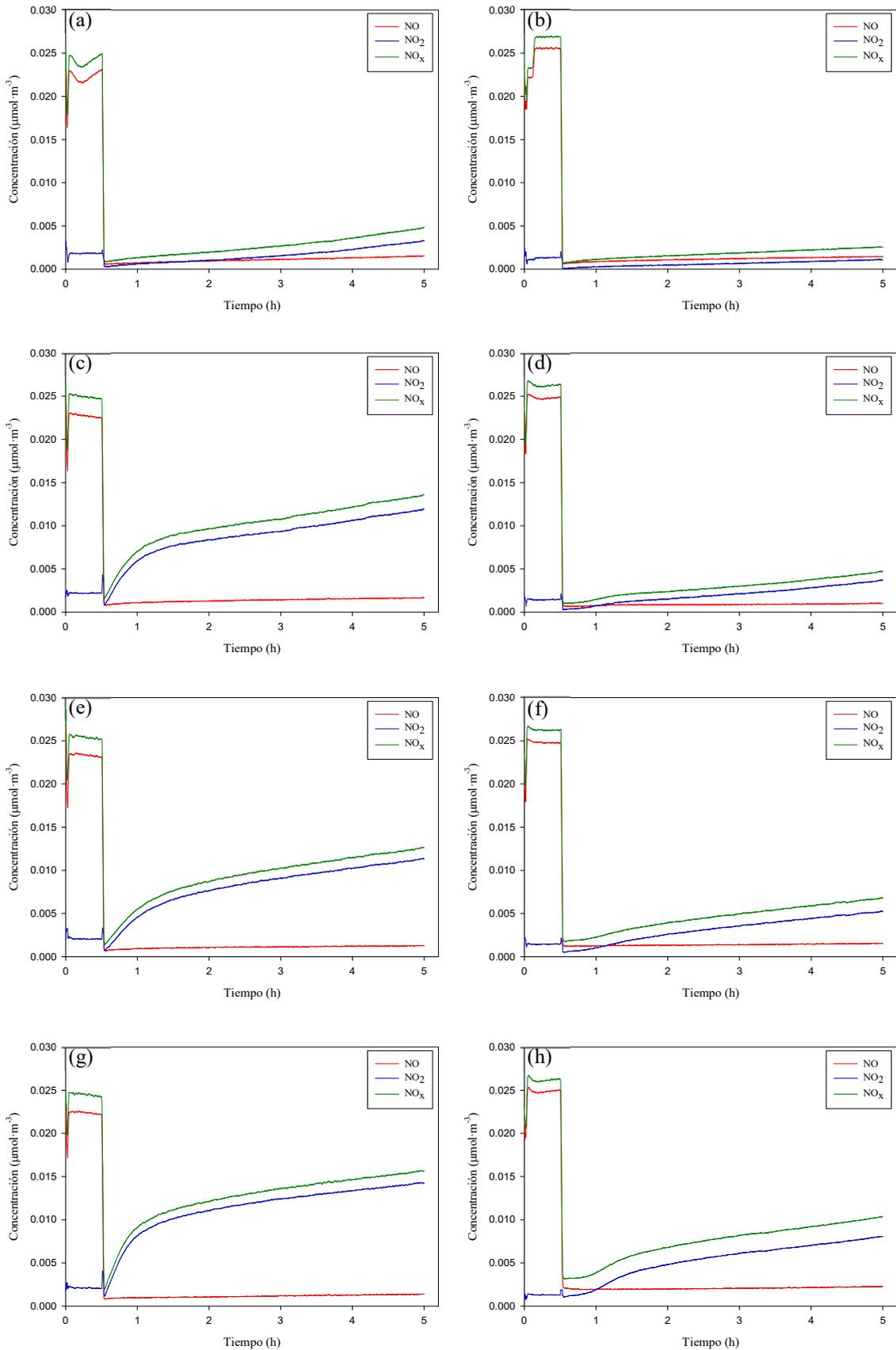


Figura 4.36: Evolución de especies para: Au-Fdp 0% HR (a), Au-RQ 0% HR (b), Au-Fdp 25% HR (c), Au-RQ 25% HR (d), Au-Fdp 40% HR (e), Au-RQ 40% HR (f), Au-Fdp 65% HR (g) y Au-RQ 65% HR (h).

En cuanto al análisis con el fotocatalizador P25 (*Figura 4.5*), se muestra que para 65% HR, ambos fotocatalizadores consiguen mejorar los resultados fotocatalíticos, aunque Au-RQ lo hace en mayor medida. En ausencia de humedad, P25 sin modificar es menos eficiente que los fotocatalizadores modificados con Au. La mejora de la fotoactividad con presencia de Au está atribuida a la disminución de la recombinación del par e^-/h^+ , una alta interacción de las moléculas de NO con la superficie del fotocatalizador y al desplazamiento del band gap a valores de menor energía (*Hernández-Fernández, y otros, 2009; Hernández-Fernández, y otros, 2010*).

Relacionando la caracterización descrita para ambos fotocatalizadores y los resultados de fotoactividad obtenidos, se determina que el método de reducción química es mejor para eliminar NO_x cuando se incorpora el Au al TiO₂. A pesar de que los resultados de XPS no muestran una diferencia relevante entre los estados de oxidación del metal en los diferentes métodos de modificación aplicados, sino por el contrario, en ambos casos, el estado de oxidación predominante es 0 (Au metálico); la morfología de las partículas puede ser el hecho más significativo para explicar la diferencia de comportamiento fotocatalítico. Otros autores ya han resaltado la importancia de incorporar el Au como partículas ultra-finas, específicamente por debajo de 5 nm para obtener un comportamiento químico adecuado del Au (*Subramanian, Wolf, & Kamat, 2004; Kowalska, Rau, & Ohtani, 2012; Gołębiewska, y otros, 2016*). Un tamaño de partícula pequeño induce a una mayor variación negativa del nivel de Fermi comparado con tamaños de partículas mayores, lo que da lugar a una separación de carga mejor (*Ortega Méndez, y otros, 2014*). Además de ello, *Kaur et. al (Kaur & Pal, 2012)* han demostrado que la presencia de partículas con forma esférica también induce a una mayor eficiencia fotocatalítica.

En cuanto al análisis de los fotocatalizadores en el rango del Vis (*Tabla 4.15*), se observa que ambos fotocatalizadores consiguen mejorar la actividad del fotocatalizador P25. Sin embargo, hay diferencias notables entre los dos fotocatalizadores modificados con Au. Au-RQ consigue una eliminación de NO del 25.35%, mientras que Au-Fdp ve reducido este valor a la mitad, 11.24%. En cuanto a la generación de NO₂, es ligeramente superior en Au-RQ, generándose un 13.67%. En relación a los NO_x eliminados, Au-RQ muestra un mejor comportamiento, eliminando un 11.67%. La actividad de los fotocatalizadores modificados con Au en el rango del Vis viene determinada no sólo por la morfología de las partículas de Au o por el estado de estado de oxidación del metal,

sino que también por la presencia de plasmones cuando se incorpora el metal al TiO₂. Esta mejora estaría basada en la promoción de la separación de cargas fotogeneradas (Min, y otros, 2009). Tian et. al (Tian, Zhang, Tong, & Chen, 2008) y Deng et. al (Deng, y otros, 2016), basándose en resultados experimentales, han propuesto un esquema de separación de cargas para los plasmones del Au. Este esquema determina que la radiación Vis absorbida por las nanopartículas metálicas, gracias a los plasmones superficiales, genera la formación de un estado excitado del Au. Los electrones fotoexcitados serían entonces inyectados en la banda de conducción del TiO₂ y desde ahí, transferidos a su vez a moléculas aceptoras como el O₂. Al mismo tiempo, las especies de Au oxidadas aceptarían electrones de las moléculas donadoras presentes para reestablecer el balance de cargas en el metal.

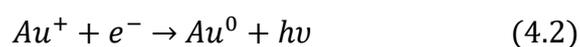
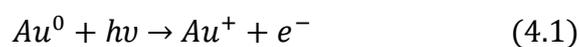


Tabla 4.15: Porcentaje de NO eliminado, NO₂ generado y NO_x eliminado para Au-Fdp y Au-RQ con radiación Vis y 65% HR.

	NO eliminado (%)	NO₂ generado (%)	NO_x eliminado (%)
Au-Fdp	11.24	8.36	2.88
Au-RQ	25.35	13.67	11.67

4.4.1.4 Paladio

El Pd es uno de los metales nobles más utilizados en catálisis y fotocatalisis heterogénea tras el Pt y el Au (Maicu M. , 2010), con el objetivo de mejorar la eficiencia fotocatalítica, ya sea para eliminar contaminantes en agua (Papp, Shen, Kershaw, Dwight, & Wold, 1993) o en aire (Wu Z. , Sheng, Wang, & Liu, 2009). En 2003, Lee et. al (Lee & Mills, 2003) elaboró una revisión bibliográfica muy extensa comparando los resultados obtenidos en función de la naturaleza del TiO₂ utilizado, del tipo de metal noble (Pd o Pt), del método de deposición del mismo y del tipo de reacción fotocatalítica. Algunos de los resultados obtenidos hasta ese momento fueron aparentemente contradictorios,

demostrándose que los sistemas Pt-TiO₂ y Pd-TiO₂ no siempre son más efectivos que el TiO₂ sin modificar, tanto en la descontaminación de aguas como de aire. En los últimos años, el número de publicaciones relativas al estudio de la fotoactividad del TiO₂ modificado con Pd se ha incrementado, aunque en muchos de los casos su aplicación ha estado destinada a la descontaminación en fase gas (Araña, y otros, 2004; Sano, y otros, 2003; Su & Wu, 2009; Yang, y otros, 2016; Beck, y otros, 2007). Por estudios previos, la incorporación de Pd a TiO₂ podría mejorar la absorción del fotocatalizador en el rango del Vis (400-800 nm) para la oxidación de NO_x, aunque estos son escasos. Algunos de ellos están muy focalizados en la síntesis de nuevos materiales modificados con Pd (Fujiwara, Müller, & Pratsinis, 2016; Fujiwara & Pratsinis, 2017) y otros (Wu Z. , Sheng, Wang, & Liu, 2009; Wu Z. , y otros, 2009; Sheng, Wu, Liu, & Wang, 2008) han ensayado materiales comerciales modificados en unas condiciones muy específicas e incluso, poco comunes para algunas variables de radiación, temperatura, humedad y concentraciones de NO, como son: UV, 85°C, 75% HR y [NO] ≥ 80 ppm, respectivamente.

Tras la revisión bibliográfica, se ha considerado que el estudio de la incorporación de Pd permite ampliar y completar estos estudios previos. En esta *Tesis Doctoral* se ha escogido modificar el fotocatalizador P25 con Pd por el método de fotodeposición e impregnación. De esta forma, se evaluará la fotoactividad de los fotocatalizadores modificados con Pd en la oxidación del NO, estudiando la importancia o no de la morfología, la distribución de partículas metálicas, el estado de oxidación, entre otros.

4.4.1.4.1 Caracterización de los catalizadores

En la *Tabla 4.16* se muestra los resultados de la caracterización realizada a cada uno de los dos fotocatalizadores modificados con Pd.

Tabla 4.16: Caracterización de los catalizadores modificados con Pd.

Catalizador	% Anatasa	Tamaño del cristal		Porcentaje en masa (%)			Área superficial (m ² ·g ⁻¹)	Band gap (eV)	Volumen de poro (cm ³ ·g ⁻¹)
		Anatasa (nm)	Rutilo (nm)	Ti	O	Pd			
Pd-Fdp	79.40	21.20	35.40	54.20	45.40	0.30	49.90	3.02	0.41
Pd-Imp	81.70	18.90	33.10	59.40	40.30	0.30	52.74	2.98	0.36

Los difractogramas mediante la técnica de DRX obtenidos para estos dos catalizadores se muestran en la *Figura 4.37*. Como resultado del análisis, en la *Tabla 4.16* se muestra la composición de fases y el tamaño de cristalito. En los dos catalizadores modificados se observa que el porcentaje de anatasa no se ha visto modificado, lo mismo que los tamaños de cristales de anatasa y rutilo si se compara con los resultados de P25 mostrado en la *Tabla 3.5* de esta *Tesis Doctoral*. En cuanto al análisis de la *Figura 4.37*, se observa que las fases cristalinas del TiO₂ presentes en los tres catalizadores son anatasa y rutilo, identificadas por la base de datos COD como COD9009086 y COD9009083, respectivamente. Según se observa en estos difractogramas no hay diferencias aparentes entre ambos, lo que mostraría que no se detecta el Pd. Analizando los difractogramas con la escala “square root”, tanto Pd-Fdp como Pd-I muestran picos correspondientes al Pd, apareciendo estos aproximadamente en $2\theta = 33.8^\circ$ y $2\theta = 40^\circ$. Estos están atribuidos al PdO (Araña, y otros, 2004) y a la difracción en los planos (111) del paladio metálico (Pd⁰) (Nasrollahzadeh, Mohammad Sajadi, Rostami-Vartooni, & Azarian, 2015), respectivamente. Los picos son más intensos para Pd-Fdp.

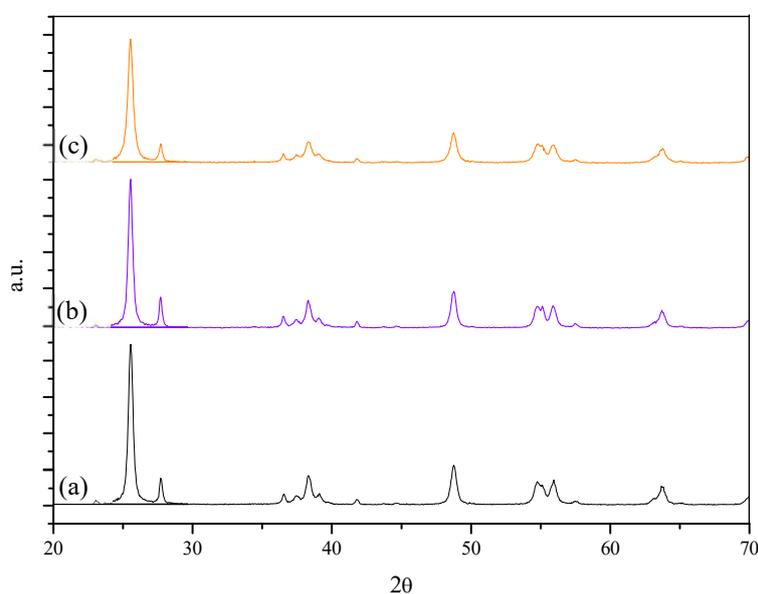


Figura 4.37: Difractogramas de P25 (a), Pd-Fdp (b) y Pd-Imp (c).

En la *Figura 4.38* se presentan los espectros de reflectancia difusa registrados en el rango completo UV-Vis (300-800 nm) para los dos fotocatalizadores modificados con Pd, en relación a la función de Kubelka-Munk (detallado *Sección 3.2.5.6* del *Capítulo 3*). Comparando el espectro de las muestras modificadas con Pd con P25, se observa un comportamiento similar con un ligero desplazamiento hacia longitudes de onda mayores (“*red shift*”) en el orden de muestras Pd-Imp > Pd-Fdp > P25. Es importante destacar que el color de ambos fotocatalizadores modificados es diferente (*Figura 4.39*), lo que modifica la absorción en la región Vis entre ellos y con respecto a P25. El fotocatalizador Pd-Imp presenta una banda ancha entre 450 y 550 nm centrada en 470 nm debido a una transición d–d de Pd²⁺ (*Zhang, Mestl, Knözinger, & Sachtler, 1992*), correspondiente al color amarillento-marrón del polvo. El fotocatalizador Pd-Fdp no presenta bandas características del Pd en el rango del Vis, aunque su absorbancia es mayor que para P25, probablemente atribuido a su color grisáceo. Los valores de band-gap obtenidos mostrados en la *Tabla 4.16* (método desarrollado por Tandon y Gupta descrito en la *Sección 3.2.5.6* del *Capítulo 3*) están en torno a 3 eV. *Carp et. al* (*Carp, Huisman, & Reller, 2004*) ha demostrado que la presencia de metales en la superficie del fotocatalizador disminuye el ancho de banda.

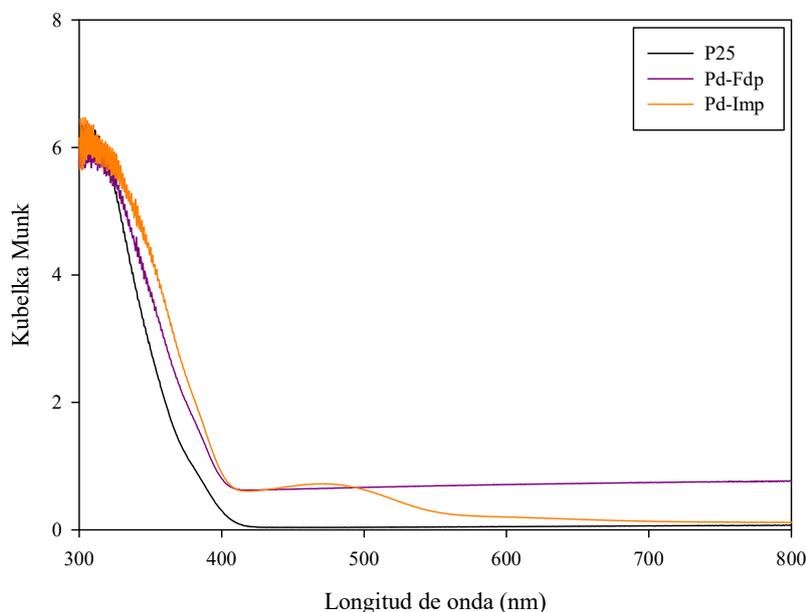


Figura 4.38: Espectro de reflectancia difusa UV-Vis en unidades Kubelka-Munk para P25, Pd-Fdp y Pd-Imp.

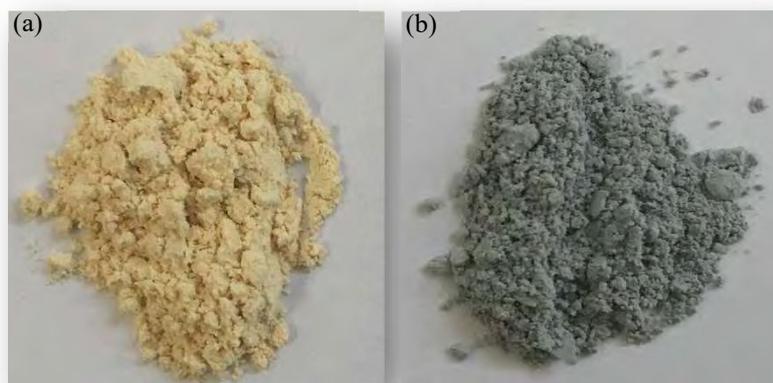


Figura 4.39: Aspecto visual de los fotocatalizadores modificados con Pd: Pd-Imp (a) y Pd-Fdp (b).

En la *Figura 4.40* se muestran algunas imágenes de SEM y el mapa con sonda EDX de los dos fotocatalizadores modificados con Pd, mostrándose la presencia del metal en la superficie. En las imágenes de SEM correspondientes a cada fotocatalizador (Pd-Fdp (*Figura 4.40a*) y Pd-Imp (*Figura 4.40b*)) no se distinguen las partículas de Pd distribuidas a lo largo de la superficie. Sin embargo, en el mapa realizado (Pd-Fdp (*Figura 4.40c*) y Pd-Imp (*Figura 4.40d*)) sí se observa la presencia del metal. En el caso de Pd-Fdp, la presencia de Pd no se observa homogéneamente en toda la superficie, aunque, según se muestra en la *Tabla 4.16*, el porcentaje promedio es de 0.3%. En cuanto a Pd-Imp, el porcentaje de Pd es también de 0.3%. Sin embargo, se observa una distribución uniforme a lo largo de toda la superficie del TiO₂.

Para el estudio de la morfología de las partículas metálicas de Pd de los fotocatalizadores modificados se ha realizado un estudio por TEM. Este análisis ha proporcionado información sobre el tamaño de los depósitos de Pd, su dispersión en ambos métodos de modificación, así como la propia morfología de las partículas metálicas. En la *Figura 4.41* se muestran algunas imágenes seleccionadas. Se observa la morfología de las partículas de TiO₂ en ambos fotocatalizadores, pudiéndose determinar un intervalo de partículas para los dos catalizadores modificados. La distribución parece homogénea con intervalos para Pd-Fdp y Pd-Imp de 6-11.5 nm y 5.5-10 nm, respectivamente. *Wu et. al (Wu Z. , y otros, 2009)* también ha observado una correcta dispersión de las partículas, así como intervalos parecidos a los obtenidos en este análisis para diferentes métodos de modificación con cargas entre 0.02-1%.

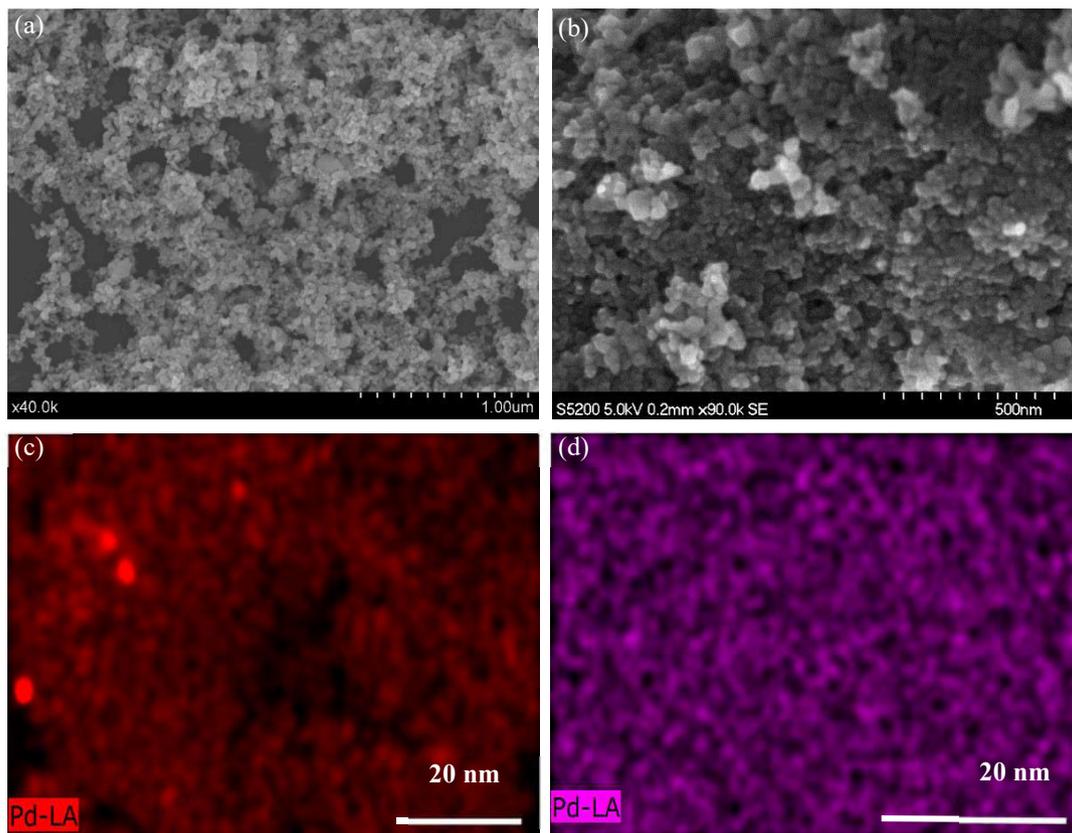


Figura 4.40: Imágenes SEM de Pd-Fdp (a)-(c) y Pd-Imp (b)-(d).

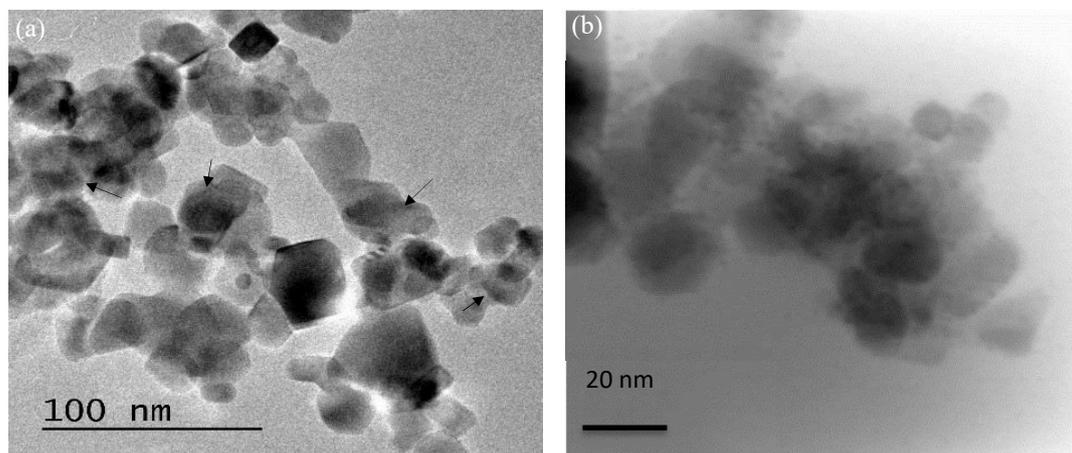


Figura 4.41: Imágenes de TEM de Pd-Fdp (a) y Pd-Imp (b).

Analizando la superficie específica y el volumen de poro de los fotocatalizadores modificados con Pd con respecto a P25, se observa que la superficie específica que se muestran en la *Tabla 4.16* es similar para ambos y son prácticamente iguales a la correspondiente a P25 (*Tabla 3.5* del *Capítulo 3*). Este hecho es semejante al que han observado otros autores (*Wu Z. , Sheng, Wang, & Liu, 2009; Sheng, Wu, Liu, & Wang, 2008; Dong, y otros, 2016*), donde la incorporación de partículas metálicas no supone un aumento considerable del área superficial. En la *Figura 4.42a* se muestran las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno para P25, Pd-Fdp y Pd-Imp, las cuales tienen un comportamiento parecido entre sí. Pueden asociarse a una isoterma de tipo II sin límites de adsorción para valores altos de presiones, aunque con la presencia de ciclos de histéresis (*Thomas & Thomas, 2015*), siendo ésta la forma típica de un adsorbente no poroso.

En la distribución del tamaño de poro representado en la *Figure 4.42b*, se observa que Pd-Imp presenta un empaquetamiento menos compacto que Pd-Fdp. Por la comparativa con P25, se puede sugerir que algunas de las partículas metálicas de Pd, independientemente del método de deposición, han ocupado los poros de volumen menor de P25 sin modificar. Los poros de mayor tamaño para Pd-Fdp y Pd-Imp pueden ser atribuidos a poros intraparticulares, ya que tienen tamaños similares al de las propias partículas.

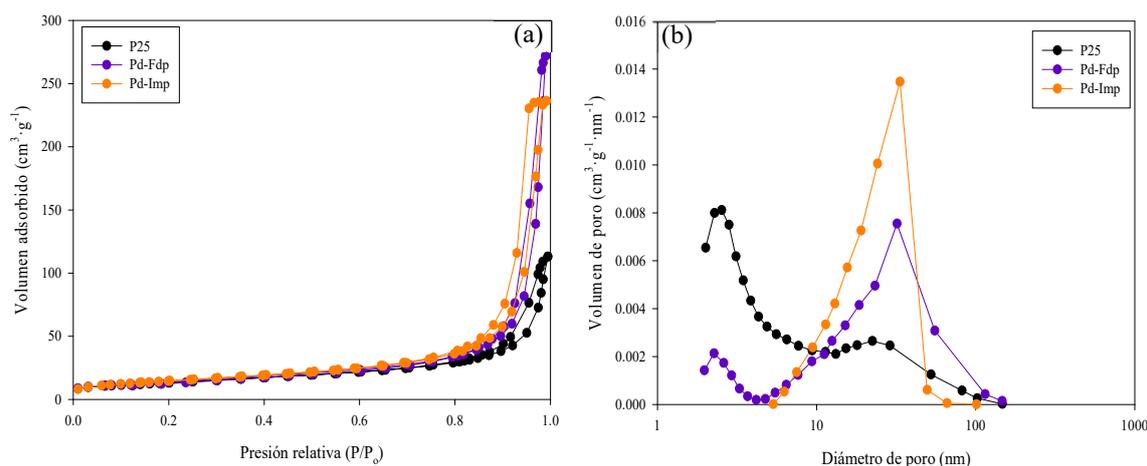


Figura 4.42: Isotherma de adsorción-desorción de N₂ (a) y distribución de tamaño de poro (b) para P25, Pd-Fdp y Pd-Imp.

Analizando los resultados del estudio por XPS para conocer las propiedades superficiales de los catalizadores modificados con Pd, en la *Tabla 4.17* se muestran los valores de las energías de enlace a las que se han observado los picos del titanio (Ti $2p_{3/2}$), del oxígeno (O $1s$) y del paladio (Pd $3d$).

Tabla 4.17: Resultados del estudio por XPS de las regiones del Ti, O y Pd para Pd-Fdp y Pd-Imp.

Catalizadores	Energía enlace (Ti)	% at. Ti	Energía enlace (O)	% at. O	Energía enlace (Pd)	% at. Pd	O/Ti
Pd-Fdp	458.01	28.35	529.01	71.53	334.01	0.11	2.10
Pd-Imp	458.00	28.38	529.00	71.32	336.00	0.27	2.20

En la *Figura 4.43a* se muestra el espectro XPS de la región $2p$ del Ti para los dos fotocatalizadores modificados con Pd. La señal consiste en un doblete y los valores de la energía de enlace del pico principal (relativo al Ti $2p_{3/2}$) de los mismos están recogidos en la *Tabla 4.17*. El valor observado, 458.0 ± 0.5 eV, corresponde a la señal del Ti^{4+} del TiO_2 (Maicu, Hidalgo, Colón, & Navío, 2011). Por otro lado, la señal del oxígeno aparece a valores próximos a 529.0 ± 0.5 eV, como se muestra en la *Tabla 4.17*. Según se observa en la *Figura 4.43b* y tras la deconvolución de la señal del O $1s$, esta está constituida por un pico intenso normalmente atribuido al oxígeno del TiO_2 presentando un hombro débil a energía de enlace superiores, aproximadamente a 532 eV, atribuido a oxígeno presente en especies carbonatos o en los iones hidroxilo superficiales (Aramendía, y otros, 2008). Se detecta un ligero desplazamiento en las señales de Ti y O con respecto a P25 por la inclusión del Pd en la superficie. En la *Tabla 4.18* se muestra la cuantificación de los tipos de oxígenos según su enlace, lo que permite determinar que la relación de O/Ti no se ha visto modificada con la incorporación del metal (*Tabla 4.17*).

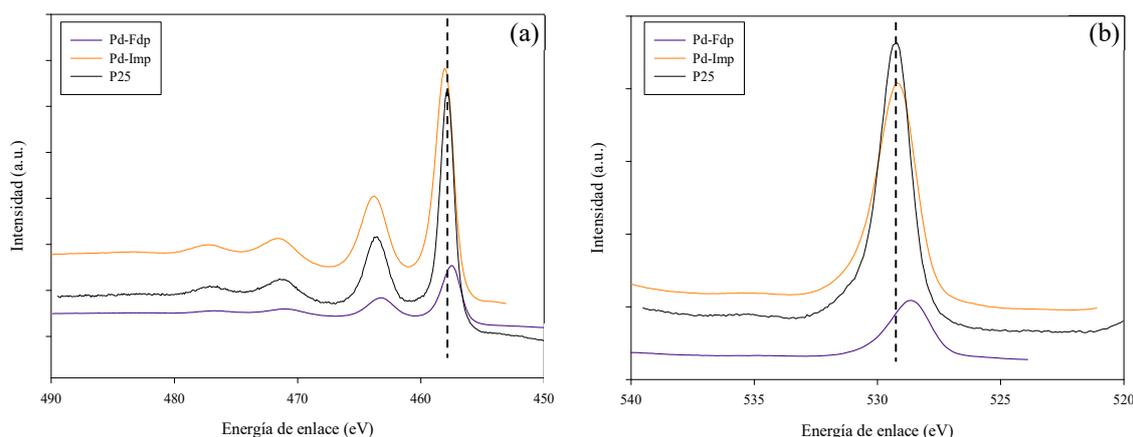


Figura 4.43: Espectros XPS de la región 2p del Ti (a) y de la región 1s del O (b) para Pd-Fdp y Pd-Imp.

Tabla 4.18: Resultado de la deconvolución de la señal 1s del O para Pd-Fdp y Pd-Imp.

Catalizadores	Red cristalina		Hidroxiolos/carbonatos	
	Energía enlace (eV)	% at.	Energía enlace (eV)	% at.
Pd-Fdp	529.55	91.16	531.28	8.84
Pd-Imp	529.25	92.06	531.14	7.94

En la *Figura 4.44* se observan los espectros de XPS de la región 3d del Pd relativos a los dos fotocatalizadores modificados. Al igual que en los fotocatalizadores analizados anteriormente, debido a la pequeña cantidad de metal que contienen las muestras, la relación pico-fondo para el Pd es baja y los picos aparecen poco definidos. Este hecho se observa en mayor medida con Pd-Fdp, donde el análisis se efectuará de forma aproximada. Según la bibliografía, Pd²⁺ tiene una energía de enlace de 336.4 eV (3d_{5/2}) y Pd⁰ de 334 eV (3d_{3/2}) y 335.5 eV (3d_{5/2}) (*Bensalem, Shafeev, & Bozon-Verduraz, 1996; Gniewek, y otros, 2005*). Para Pd-Fdp la especie predominante es el Pd⁰, estando en concordancia con el objetivo de este método de modificación, incorporar las partículas en forma metálica (*Verbruggen, 2015*). Además, se relaciona con los resultados de DRX, donde el pico correspondiente al Pd metálico se muestra más intenso para Pd-Fdp. En cuanto a Pd-Imp, se observa el doblete correspondiente al Pd²⁺, donde se presupone la presencia de Pd en forma de PdO. Estos resultados también han sido observados por otros autores (*Camposeco, Castillo, Mejía-Centeno, Navarrete, & Marín, 2014*). Es necesario destacar la diferencia de Pd detectado en ambas muestras a pesar de que la cantidad

nominal es de 0.5%. Según la *Tabla 4.17*, la cantidad de Pd superficial es mayor para Pd-Imp, siendo la de Pd-Fdp de 0.11%. Esto indica una mayor dispersión de las partículas para Pd-Imp, lo que está acorde con la mayor homogeneidad mostrada en la *Figura 4.40*. Por ello, Pd-Fdp presenta un espectro con mayor ruido.

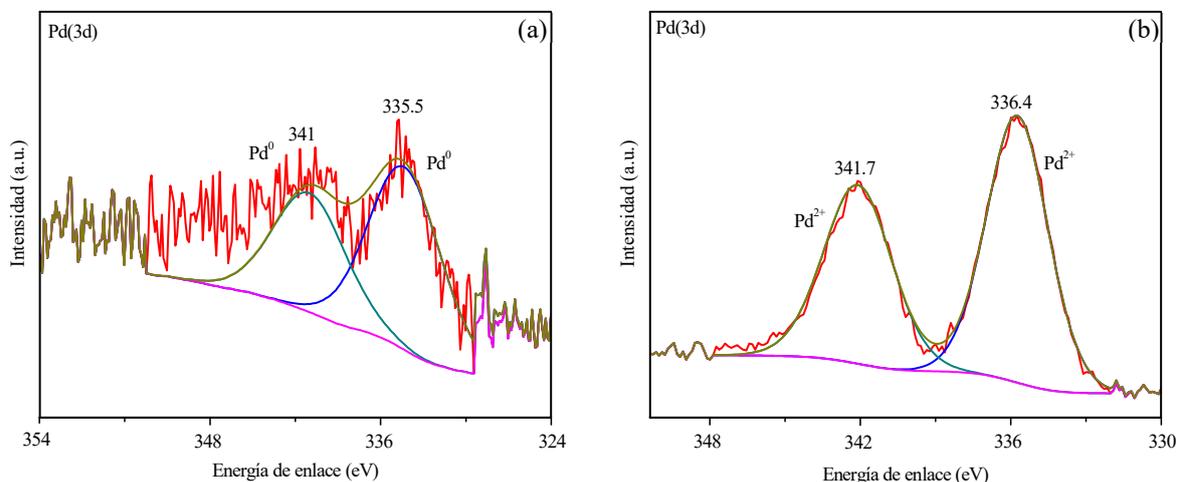


Figura 4.44: Espectros de XPS correspondientes a la región 3d del Pd para Pd-Fdp (a) y Pd-Imp (b).

4.4.1.4.2 Caracterización de los depósitos

En la *Figura 4.45* se muestran los perfiles de los depósitos con los diferentes fotocatalizadores modificados con Pd con $1.16 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. Se observa que los depósitos no poseen perfiles regulares, mostrando ambos una distribución similar. Analizando varias imágenes se ha determinado que los espesores están comprendidos entre 150-1690 nm. Haciendo uso de la norma ASTM Standard D3330/D3330M, se ha determinado que ambos depósitos con Pd tienen una adhesión buena (15-35%), la misma que cuando se deposita el fotocatalizador P25 sin modificar (*Tabla 3.6* del *Capítulo 3*).

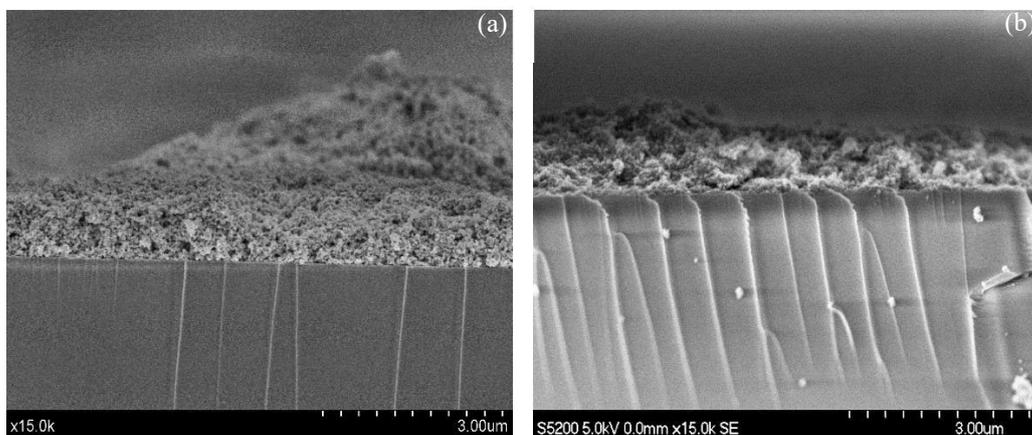


Figura 4.45: Grosor del depósito de $1.16 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de Pd-Fdp (a) y Pd-Imp (b) obtenido por SEM.

4.4.1.4.3 Estudio de fotoactividad

En cuanto al estudio de fotoactividad relativo a los fotocatalizadores modificados con Pd, siguiendo la metodología aplicada en los metales anteriores, se ha realizado la comparativa con diferentes grados de humedad. En la *Figura 4.46* se muestra la evolución de las especies para cada uno de los ensayos, mostrándose que diferencias de comportamiento, especialmente, para el NO₂ entre Pd-Fdp y Pd-Imp. Tras 5 horas de radiación se certifica que el sistema, independientemente de las condiciones de estudio, no ha alcanzado un estado de equilibrio. Por otro lado, en la *Tabla 4.19* se presentan los porcentajes de NO eliminado, NO₂ generado y NO_x eliminado para cada serie. Se observa que las diferencias entre Pd-Fdp y Pd-Imp vienen de la cantidad de NO₂ generado. El porcentaje de NO eliminado se mantiene prácticamente invariable para ambos fotocatalizadores, independientemente de la HR ensayada. Para el NO₂ generado no solo se observa que a medida que aumenta la humedad es mayor, sino que este aumento es mayor para Pd-Imp. Esto hace que la eliminación de NO_x sea menor para Pd-Imp. De manera que, en ausencia de humedad, Pd-Imp y Pd-Fdp funcionan prácticamente igual, pero en presencia de humedad Pd-Fdp presenta mayor eficiencia fotocatalítica.

Tabla 4.19: Porcentaje de NO eliminado, NO₂ generado y NO_x eliminado para Pd-Fdp y Pd-Imp con diferentes condiciones de humedad.

	NO eliminado (%)	NO ₂ generado (%)	NO _x eliminado (%)		NO eliminado (%)	NO ₂ generado (%)	NO _x eliminado (%)
Pd-Fdp 0% HR	96.23	1.17	95.06	Pd -Imp 0% HR	97.05	0.00	97.05
Pd -Fdp 25% HR	95.04	3.61	91.43	Pd -Imp 25% HR	95.05	17.77	77.28
Pd -Fdp 40% HR	89.69	20.74	68.95	Pd -Imp 40% HR	93.90	38.40	55.50
Pd-Fdp 65% HR	91.27	21.19	70.08	Pd -Imp 65% HR	95.01	34.54	60.47

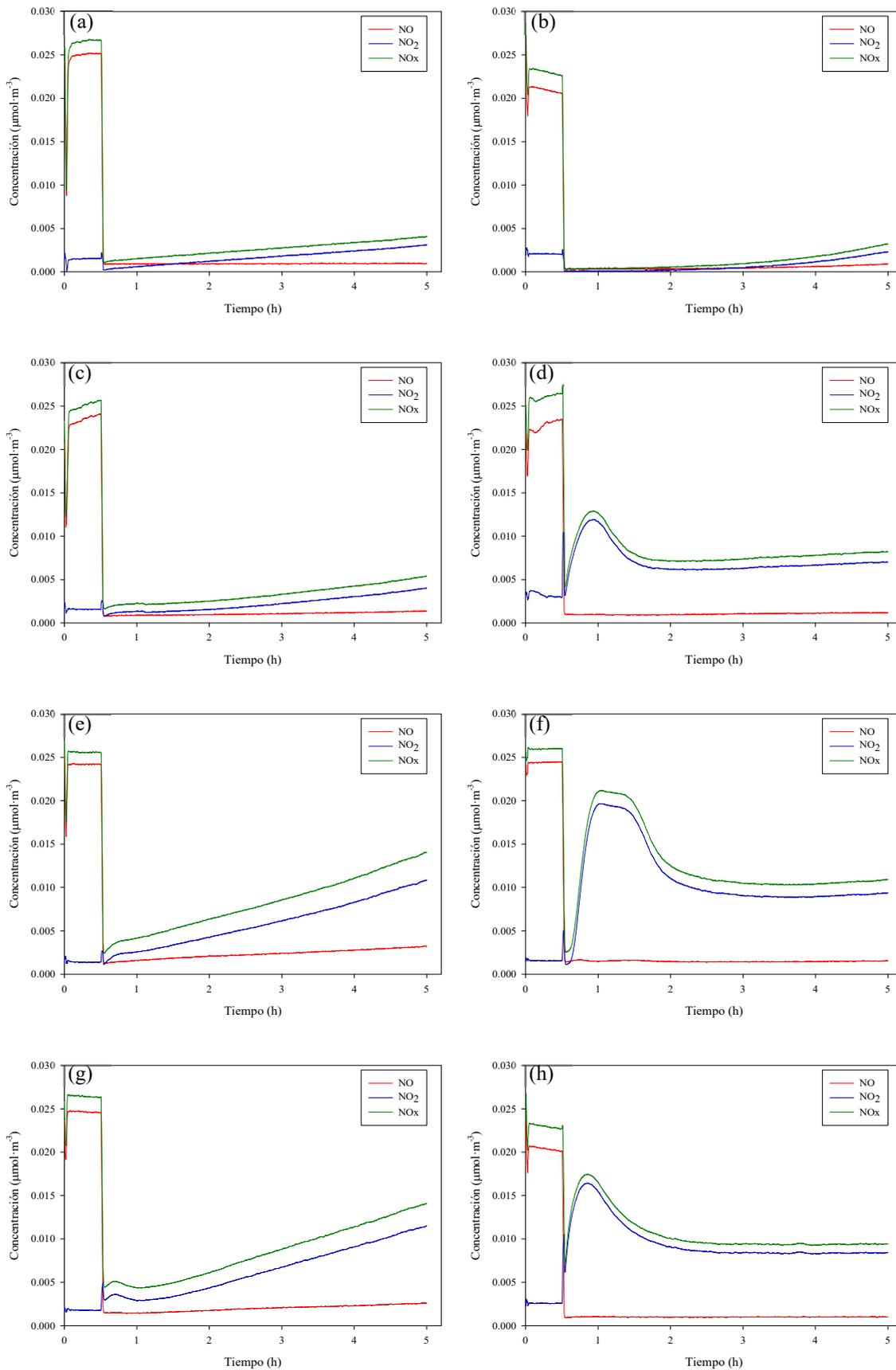
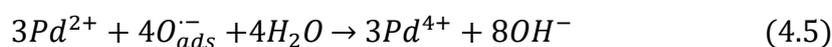


Figura 4.46: Evolución de especies para: Pd-Fdp 0% HR (a), Pd -Imp 0% HR (b), Pd-Fdp 25% HR (c), Pd -Imp 25% HR (d), Pd-Fdp 40% HR (e), Pd -Imp 40% HR (f), Pd-Fdp 65% HR (g) y Pd -Imp 65% HR (h).

En cuanto al análisis con el fotocatalizador P25 sin modificar (*Figura 4.5*), se muestra que para 0% y 65% de HR, tanto Pd-Fdp como Pd-Imp consiguen mejorar los resultados fotocatalíticos. Es decir, la presencia de Pd supone una mejora en la eliminación de NO_x tanto en ausencia como en presencia de humedad. Esta mejora es consecuencia de que las especies de Pd, ya sea Pd⁰ o PdO, provocan el aumento del tiempo de vida del par e⁻/h⁺ fotogenerados en el TiO₂, que en el caso del Pd⁰ se debe a la barrera Schottky producida en la interfase metal–semiconductor y en el caso del PdO, a que su banda de valencia y de conducción se encuentran entre las del TiO₂ permitiendo la transferencia electrónica entre ambos óxidos (*Dare-Edwards, Goodenough, & Hamnett, 1984*). De acuerdo a *Sheng et. al (Sheng, Wu, Liu, & Wang, 2008)*, durante la irradiación se produce la formación de especies Pd⁴⁺ (*Ecuación 4.4 y 4.5*). La formación de estas especies está favorecida por la presencia de humedad desde la oxidación de Pd²⁺. La formación de estas especies y sus consecuencias en la adsorción de las especies NO_x puede explicar los cambios de crecimiento y decrecimiento en el perfil de NO₂ que se producen en la primera hora de radiación para los catalizadores de Pd-Imp que son los que poseen mayor cantidad de Pd oxidado (*Figura 4.46*).



Se han sintetizado tres fotocatalizadores con diferentes porcentajes de Pd (0.25, 0.50 y 1.00 %) impregnado en la superficie de P25, mostrándose la caracterización más relevante en la *Tabla 4.20*. La modificación del fotocatalizador se realiza superficialmente, por lo que el porcentaje de fase cristalina anatasa-rutilo y los tamaños de cristales se mantienen inalterados, independientemente a la carga del metal depositada. En cuanto al porcentaje del metal en superficie, se observa según un análisis semicuantitativo por EDX que aumenta según aumenta la cantidad teórica de Pd que se ha añadido en la síntesis del fotocatalizador. En ningún caso, el rendimiento de la impregnación es del 100% ya que los porcentajes son menores a los teóricos. En relación al área superficial, no se observan alteraciones, estando en todos los casos, sobre 50 m²·g⁻¹. Tampoco se muestran alteraciones relevantes en el band gap ni en volumen de poro, siendo un comportamiento similar al descrito en la *Sección 4.4.1.5*.

Tabla 4.20: Caracterización de los catalizadores Pd-Imp: Optimización de carga.

Catalizador	% Anatasa	Tamaño del cristal		Porcentaje en masa (%)			Área superficial ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Band gap (eV)	Volumen de poro ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
		Anatasa (nm)	Rutilo (nm)	Ti	O	Pd			
0.25 Pd-Imp	81.00	19.90	32.60	59.70	40.10	0.20	50.54	3.02	0.36
0.50 Pd-Imp	81.70	18.90	33.10	59.40	40.30	0.30	52.74	2.98	0.36
1.00 Pd-Imp	82.00	19.50	31.80	58.80	40.50	0.70	50.79	3.02	0.34

En la Figura 4.47 se muestran los porcentajes de NO_x eliminados para cada uno de los catalizadores sintetizados con diferentes condiciones de humedad y fuente de radiación. Se han escogido las condiciones extremas para la comparativa: 0% HR con UV-Vis, 65% HR con UV-Vis y 65% HR con Vis. Mayores y menores porcentajes provocan una caída del porcentaje de NO_x eliminado tanto en ausencia como en presencia de humedad. Un aumento de la concentración de partículas de Pd en la superficie empeora el proceso fotocatalítico debido a que las partículas ocupan parte de los centros activos del TiO_2 , reduciéndose el rendimiento fotocuantico del proceso, no generándose tantos pares e^-/h^+ . Grabowska et. al (Grabowska, Marchelek, Klimczuk, Trykowski, & Zaleska-Medynska, 2016) también ha observado un comportamiento similar obteniendo una concentración óptima similar de Pd para la oxidación del tolueno.

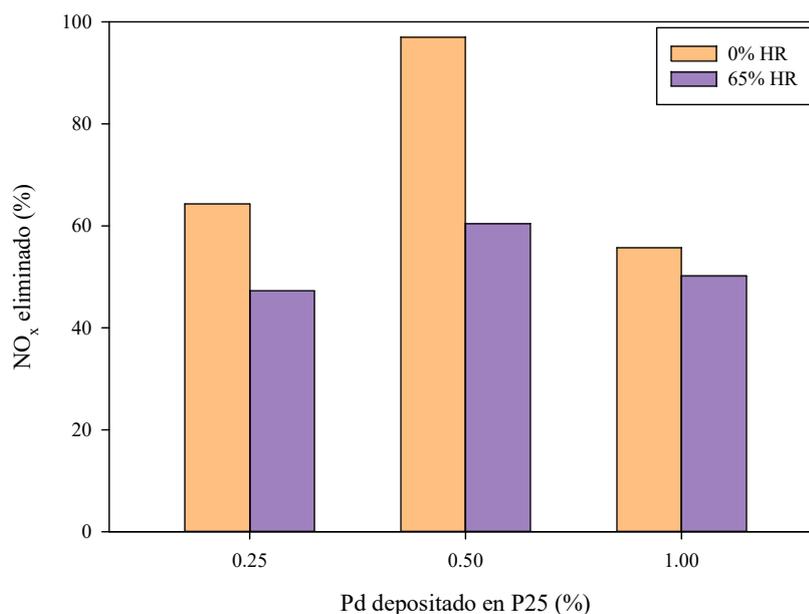


Figura 4.47: NO_x eliminado en 5 horas para Pd-Imp con diferentes porcentajes de Pd.

Se ha estudiado la eficiencia fotocatalítica de los fotocatalizadores modificados en el rango del Vis para tratar de dilucidar si es posible la aplicación de estos materiales con radiación solar. En la *Figura 4.48* se muestran los resultados obtenidos de los dos fotocatalizadores modificados con Pd en comparación con P25 sin modificar. Según se observa, los fotocatalizadores de Pd mejoran considerablemente la eficiencia fotocatalítica de P25. Ambos catalizadores consiguen eliminar en torno al 40% de NO_x. Es destacable que la presencia de Pd aporta una actividad importante al fotocatalizador, independientemente del método de deposición del mismo. La actividad en el Vis se atribuye a la presencia de Pd²⁺ y Pd⁰ en la superficie de los fotocatalizadores modificados. Bajo radiación Vis, la presencia de Pd⁰ da lugar a transiciones energéticas entre la banda de valencia de TiO₂ y niveles localizados de energía debidos a los clústers metálicos (*Ge & Xu, 2006*). Además, el band-gap de PdO, presumiblemente formado en Pd-Imp, es bajo, de 0.8 eV (*Dare-Edwards, Goodenough, & Hamnett, 1984*), lo que podría actuar como un fotosensibilizador de Vis (*Zhou, y otros, 2014*).

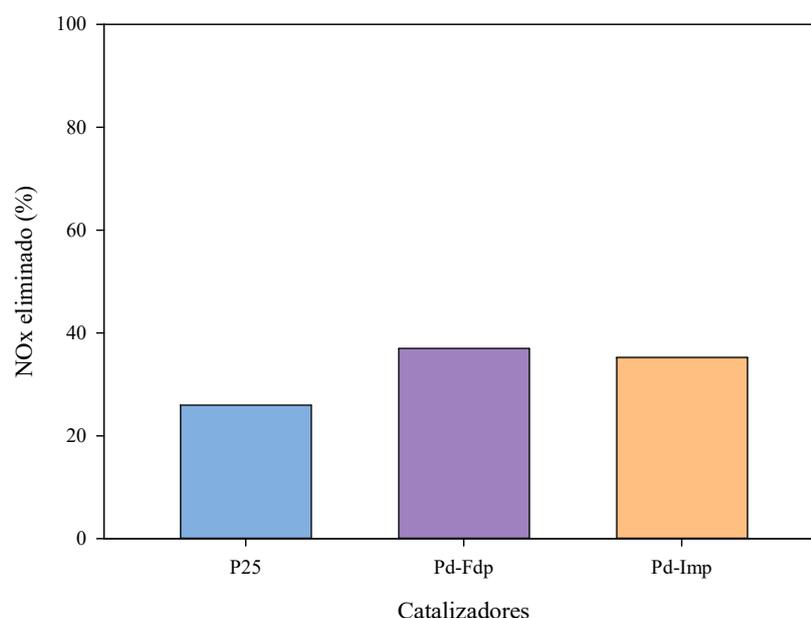


Figura 4.48: NO_x eliminado con radiación Vis para los catalizadores modificados con Pd.

Con la intención de certificar la mejora de comportamiento frente a la eliminación de NO_x de Pd-Fdp con respecto a Pd-Imp, se han realizado estudios con 24 horas de radiación. En la *Figura 4.49* se han representado los perfiles de eliminación para 24 horas de radiación. Se observa que tanto Pd-Fdp como Pd-Imp necesitan un tiempo de 15 horas

para alcanzar un estado estacionario en el que, de acuerdo a *Mills et al. (Mills & Elouali, 2015)*, se habría producido la saturación de la superficie por HNO₃ y los materiales se comportan como simples convertidores de NO en NO₂. En el caso del P25 sin modificar, este tiempo de saturación son 15 horas igualmente. En la *Tabla 4.21* se recogen los datos de las integraciones correspondientes a las 15 horas. Comparando los valores para las 15 horas, se observa que Pd-Fdp y Pd-Imp tienen la misma capacidad de eliminación de NO_x, y es solo ligeramente superior a la del P25. Sin embargo, comparando con los resultados obtenidos a las 5 horas, se obtiene que las cinéticas de oxidación son más rápidas para los catalizadores modificados. En relación a la actividad en el Vis, las velocidades de eliminación de NO y NO₂ varían en el tiempo por lo que en 24 horas aún no se ha alcanzado un estado estacionario. Sin embargo, se observa que se elimina más NO_x y se genera menos NO₂ para Pd-Fdp. P25 alcanza el equilibrio para 1 hora de radiación, no mostrando una actividad significativa en estas condiciones de estudio.

Tabla 4.21: Porcentaje de NO eliminado, NO₂ generado y NO_x eliminado para Pd-Fdp, Pd-Imp y P25 establecido el equilibrio.

	NO eliminado (%)	NO ₂ generado (%)	NO _x eliminado (%)		NO eliminado (%)	NO ₂ generado (%)	NO _x eliminado (%)
Pd-Fdp UV-Vis	88.80	51.78	37.01	Pd-Imp UV-Vis	82.07	46.84	35.23
Pd -Fdp Vis	36.05	22.06	13.99	Pd -Imp Vis	43.73	36.84	6.89
P25 UV-Vis	85.23	59.22	26.01	P25 Vis	8.00	0.00	8.00

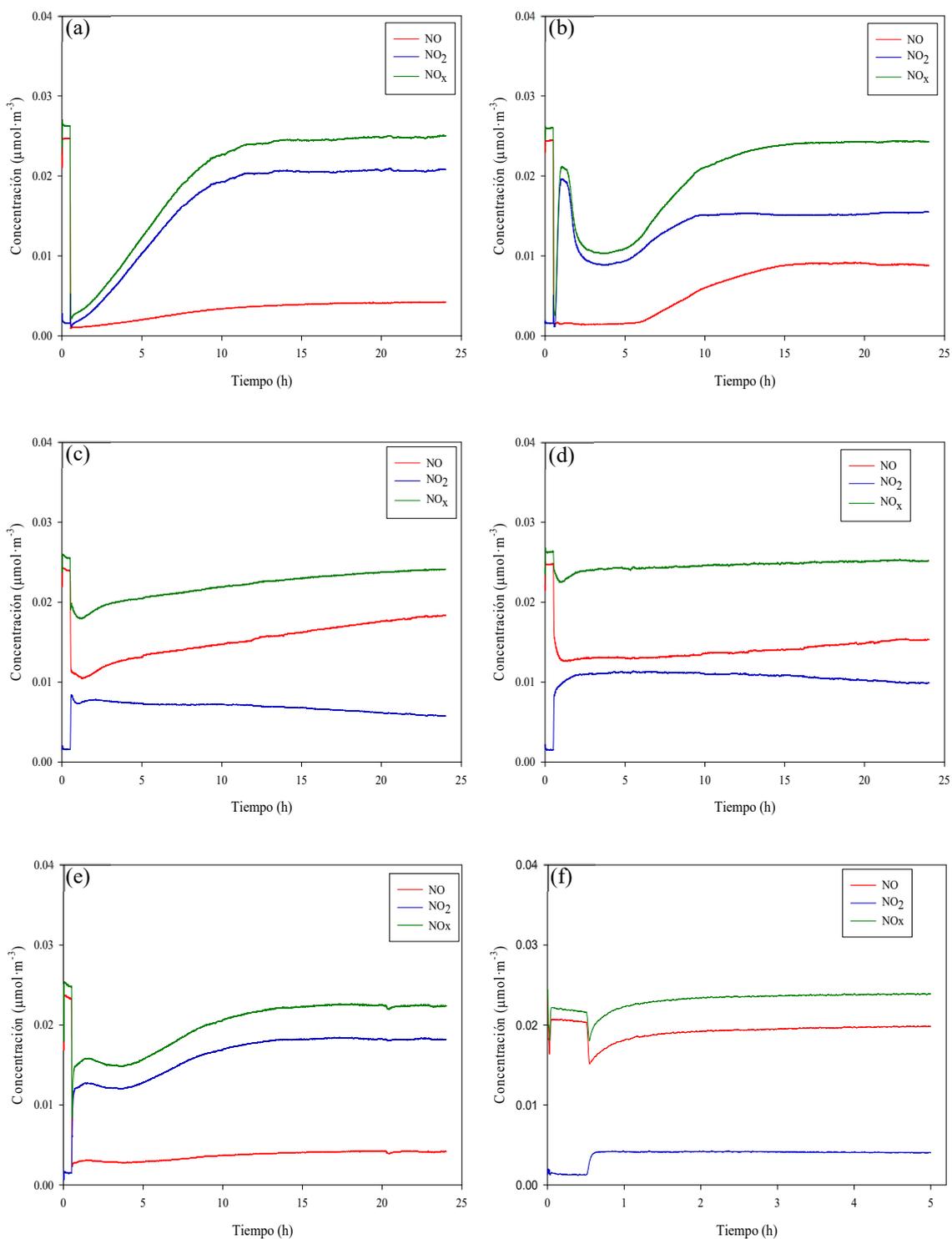


Figura 4.49: Evolución de especies: Pd-Fdp UV-Vis (a), Pd-Imp UV-Vis (b), Pd-Fdp Vis (c), Pd-Imp Vis (d), P25 UV-Vis (e) and P25 Vis (f).

Con objeto de clarificar los resultados y la diferente evolución en la cinética de oxidación de NO_x en Pd-Imp y Pd-Fdp, se ha analizado la evolución de esta muestra Pd-Imp por XPS para diferentes tiempos de ensayo, 5 horas y 24 horas (*Figura 4.50a*). No se han observado diferencias apreciables en las señales de Ti y O con respecto a la muestra inicial analizada. En la *Figura 4.50c* y *Figura 4.50d* se muestran las señales deconvolucionadas a las 5 y 24 horas de radiación. Se observa un desplazamiento de los dobletes correspondientes al Pd con el tiempo de ensayo a energías de enlaces menores (de 336.4 a 335.5 eV y de 341.7 a 340.6 eV). Esto se corresponde con la reducción del Pd^{2+} a Pd^0 . En la *Figura 4.50b* se muestra el depósito inicial de Pd-Imp y tras 24 horas de radiación, observándose la variación de color por la aparición mayoritaria de Pd^0 (color grisáceo). Para Pd-Imp 5 horas, Pd presenta un conjunto de picos bastante complejo, que indica más especies que Pd^0 y PdO, que podría ser debido al Pd^{+4} (*Ecuación 4.4* y *4.5*).

La posibilidad de lavados intermedios asegura el retraso de la desactivación del fotocatalizador (*Ohko, Nakamura, Negishi, Matsuzawa, & Takeuchi, 2009*) y permitiría aumentar la eliminación de NO_x en el tiempo, aprovechando los tiempos iniciales donde las velocidades de oxidación de NO_x son mayores. En la *Tabla 4.22* se muestra el NO eliminado, NO_2 generado y los NO_x eliminados para varios ciclos de fotoactividad con lavados intermedios para Pd-Imp con 65% HR. Se confirma la mejora de la actividad tras cada ciclo de radiación a medida que se va reduciendo el Pd. En el segundo ciclo se alcanzan los valores de la muestra de Pd-Fdp (*Tabla 4.19*) y en un tercero incluso se mejoran los resultados, pues la muestra de Pd-Fdp también contenía inicialmente algo de Pd oxidado. Para el ciclo 4, los porcentajes ya se mantienen prácticamente estables.

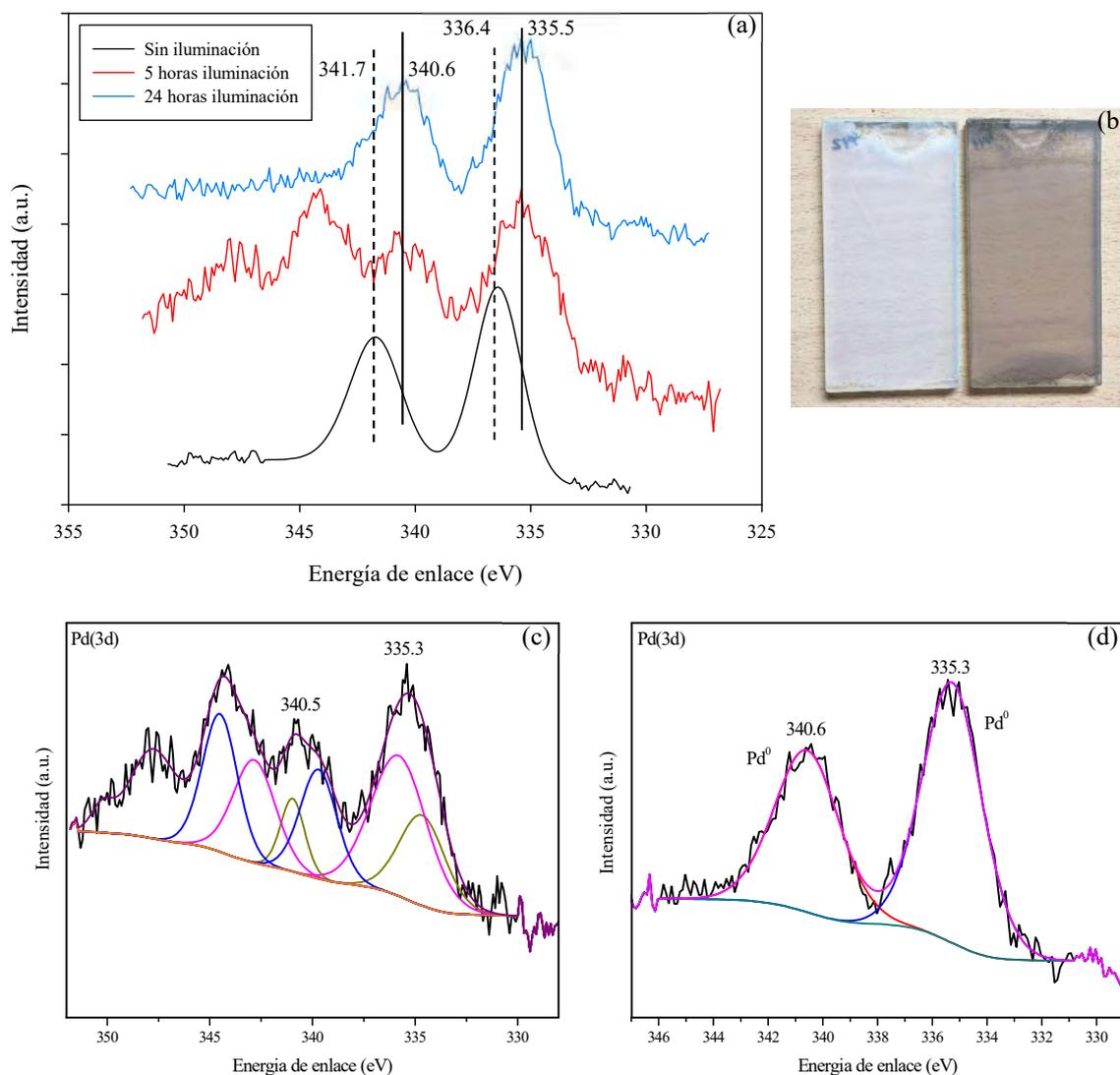


Figura 4.50: Espectros XPS correspondientes a la región 3d del Pd-I: comparativa a diferentes tiempos de exposición (a) y deconvolución a 5 horas (c) y a 24 horas de iluminación (d). Aspecto de las coatings de Pd-I inicial y Pd-I después de 24 horas (b).

Tabla 4.22: Porcentaje de NO eliminado, NO_2 generado y NO_x eliminado para 5 ciclos de reutilización de Pd-Imp para 5 horas de radiación.

	NO eliminado (%)	NO₂ generado (%)	NO_x eliminado (%)
Ciclo 1	95.01	34.54	60.47
Ciclo 2	92.18	20.53	71.65
Ciclo 3	92.33	9.18	83.14
Ciclo 4	94.16	8.11	86.05

4.4.1.5 Níquel

Como último metal estudiado en esta *Tesis Doctoral* se ha elegido el Ni. Es un metal de transición que tiene bastante investigación asociada a la catálisis, sobre todo porque es un metal de bajo coste en comparación con algunos de los más utilizados en fotocatalisis, Pt, Au o Ag (*Pulido Melián, y otros, 2014*). Hay algunos trabajos que muestran que la eficiencia aumenta en presencia de este metal en la superficie del TiO₂, tanto para contaminantes en agua (*Răileanu, y otros, 2013; Liu, Wang, Fan, Geng, & Feng, 2014; Pang, Li, Guan, Lu, & Gao, 2011*) como en gases (*Tseng, Wei, Hsiung, & Chiou, 2009; Khan & Kim, 2009; Ola & Maroto-Valer, 2014*). Sin embargo, no todos los resultados son satisfactorios, encontrándose algunas contradicciones en la bibliografía relativas a la eficacia de la incorporación del Ni para la descontaminación por fotocatalisis heterogénea (*Sun, y otros, 2013; Crișan, y otros, 2016*). Concretamente para los estudios de eliminación de NO por fotocatalisis heterogénea, sólo se han encontrado dos publicaciones donde se utiliza el Ni para mejorar la actividad del TiO₂ (*Huang, y otros, 2009; Tseng & Huang, 2012*). *Huang et. al* (*Huang, y otros, 2009*) han publicado que la presencia de este metal combinado con boro sobre microesferas sólidas y huecas de TiO₂ mejora la eficiencia de eliminación del NO con radiación solar, mientras que *Tseng et al.* (*Tseng & Huang, 2012*) han certificado que la incorporación de Ni fotodepositado al TiO₂ mejora la eliminación de NO_x y retrasa la generación de NO₂.

La incorporación del Ni al TiO₂ puede realizarse a través de numerosos procedimientos químicos (*Răileanu, y otros, 2013*), aunque teniendo en cuenta el bajo número de publicaciones relativas a la oxidación de NO con este metal, se ha optado por elegir los métodos según la experiencia obtenida durante la realización de esta *Tesis Doctoral*. La foto-reducción es un método empleado escasamente y no se conocen bien los efectos de los parámetros en la síntesis, por lo que se ha optado por no emplearla (*Rodríguez, Valenzuela, Pola, Tiznado, & Poznyak, 2012*). Se ha escogido incorporar el Ni por reducción química e impregnación.

4.4.1.5.1 *Caracterización de los catalizadores*

La *Tabla 4.23* muestra los resultados de la caracterización realizada a cada uno de los dos fotocatalizadores modificados con Ni.

Tabla 4.23: Caracterización de los catalizadores modificados con Ni.

Catalizador	% Anatasa	Tamaño del cristal		Porcentaje en masa (%)			Área superficial (m ² ·g ⁻¹)	Band gap (eV)	Volumen de poro (cm ³ ·g ⁻¹)
		Anatasa (nm)	Rutilo (nm)	Ti	O	Ni			
Ni-RQ	79.80	20.90	33.40	69.90	29.60	0.40	49.00	3.04	0.31
Ni-Imp	79.20	20.60	33.90	53.20	46.50	0.40	50.90	3.03	0.48

En la *Tabla 4.23* se observa la composición de fases y el tamaño de cristal de las fases cristalinas de los fotocatalizadores modificados, los cuales se han obtenido como resultado del análisis de los difractogramas de DRX realizados a cada fotocatalizador (*Figura 4.51*). Para los dos catalizadores modificados se observa que el porcentaje de anatasa no se ha visto modificado, lo mismo que los tamaños de cristales de anatasa y rutilo si se compara con los resultados de P25 mostrado en la *Tabla 3.5* de esta *Tesis Doctoral*. En cuanto al análisis de la *Figura 4.51*, se observa que las fases cristalinas del TiO₂ presentes en los tres catalizadores son anatasa y rutilo, identificadas por la base de datos COD como COD9009086 y COD9009083, respectivamente. No hay diferencias aparentes, lo que muestra que no se detecta el Ni. Los picos correspondientes al NiO ($2\theta = 36.4^\circ$ y 41.2°) (*Pulido Melián, y otros, 2014; Ku, Lin, & Hou, 2011*) que deberían aparecer principalmente en Ni-RQ no se observan. Tampoco los picos correspondientes a Ni(OH)₂ ($2\theta = 16.7^\circ, 23.8^\circ, 34.1^\circ$ y 35.9°) que tendrían que distinguirse, especialmente, en Ni-Imp (*Yu, Hai, & Cheng, 2011*). En ninguna muestra se observa la presencia de Ni⁰ ($2\theta = 44.5^\circ, 51.8^\circ$ y 76.4°) (*Fabricio de Sousa, Souza Toniolo, Landi, & Schmal, 2017*). Sin embargo, la no detección no implica la no presencia de Ni en los nuevos fotocatalizadores. *Pulido Melián et. al* (*Pulido Melián, y otros, 2014*) y *Ahmed* (*Ahmed, 2012*) han demostrado que porcentajes por debajo de 5% de Ni son difícilmente detectados por un análisis rutinario con esta técnica.

Para la confirmación de la presencia de Ni, en la *Figura 4.52* se muestran algunas imágenes realizadas por SEM, en las que se observa la presencia del metal. En ambos catalizadores, el Ni está homogéneamente distribuido a lo largo de la superficie del TiO₂. En la *Tabla 4.23* se muestran los porcentajes en peso de cada uno de los elementos, siendo 0.4% para ambos.

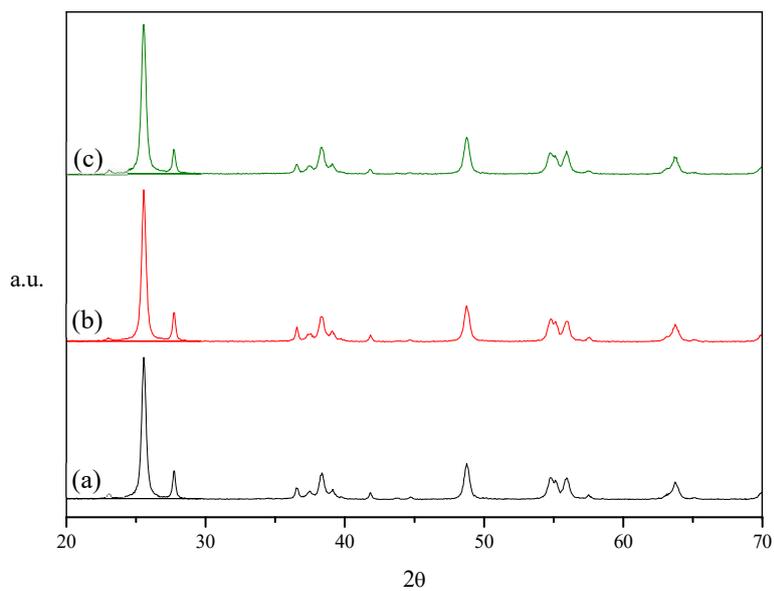


Figura 4.51: Difractogramas de P25 (a), Ni-RQ (b) y Ni-Imp (c).

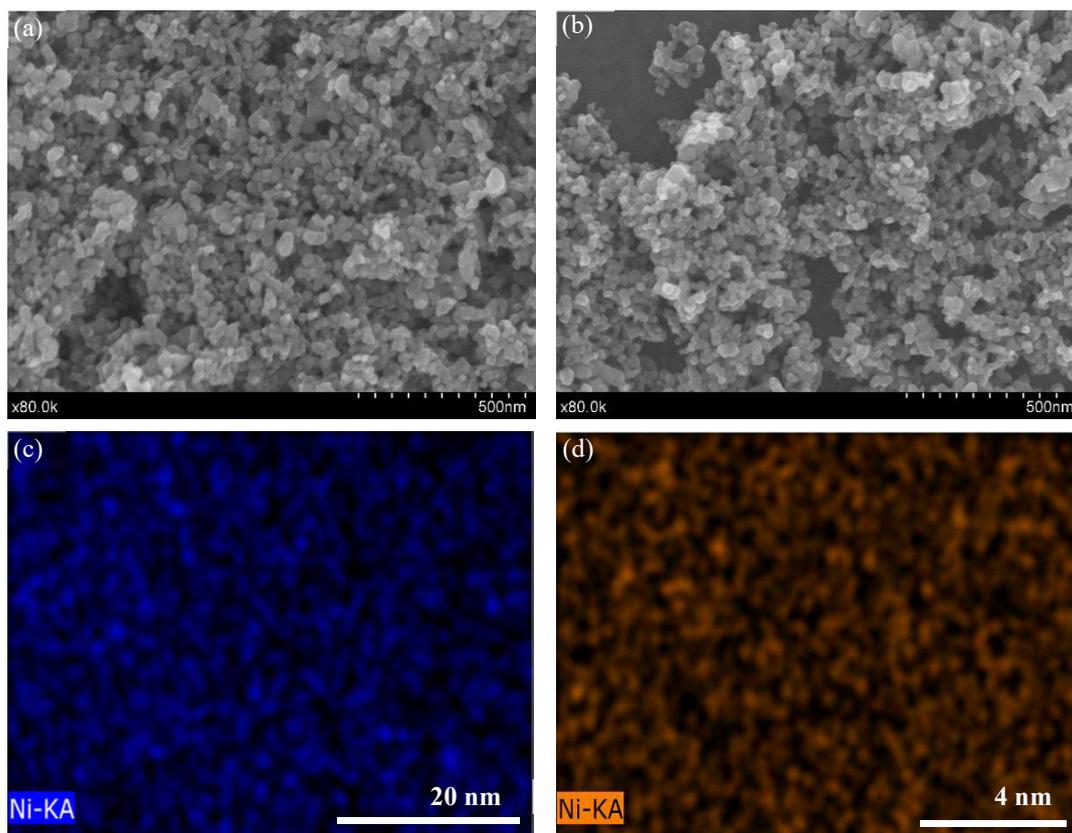


Figura 4.52: Imágenes de SEM de Ni-RQ (a)-(c) y Ni-Imp (b)-(d).

Las propiedades de absorción de los fotocatalizadores modificados con Ni fueron estudiadas por espectroscopia UV-Vis en modalidad de reflectancia difusa. La *Figura 4.53* muestra la función de Kubelka-Munk (detallado *Sección 3.2.5.6* del *Capítulo 3*) frente a la longitud de onda del espectro barrido para las muestras con Ni en comparación con P25 sin modificar. Comparando el espectro de P25 con las muestras modificadas, se observa un comportamiento similar con un ligero desplazamiento hacia longitudes de onda mayores (“*red shift*”) en el orden de muestras Ni-Imp > Ni-RQ > P25. Los fotocatalizadores modificados con Ni muestran una pequeña mayor absorción en el Vis debido a que presentan una ligera coloración amarilla (*Figura 4.54*). Este metal está incorporado en la superficie del TiO₂ y no en su red cristalina, pero puede provocar cambios ligeros en la absorción (*Cui & Lu, 2014*). A partir de estos espectros de reflectancia difusa y utilizando el método desarrollado por Tandon y Gupta descrito en la *Sección 3.2.5.6* del *Capítulo 3* se han obtenido los valores del ancho de la banda prohibida (band-gap) para los fotocatalizadores modificados. Tal como se muestra en la *Tabla 4.23*, los valores de band-gaps están en torno a 3 eV.

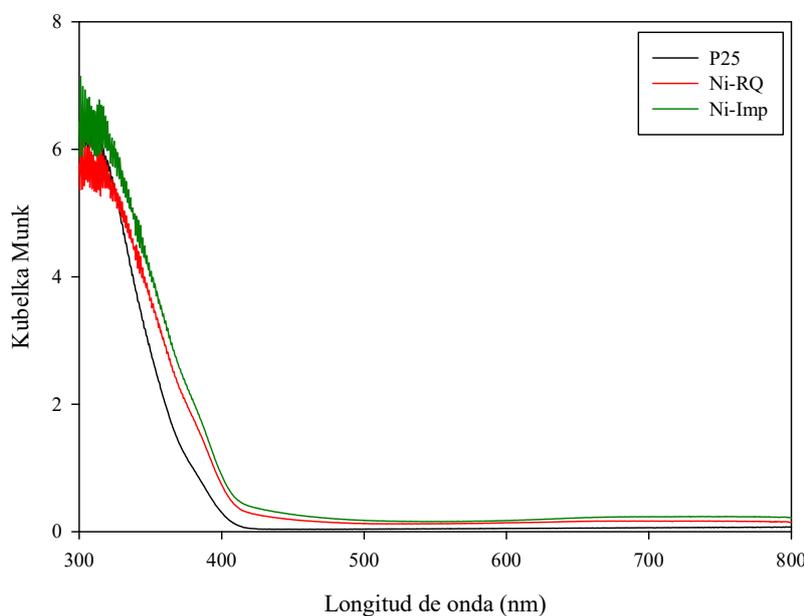


Figura 4.53: Espectro de reflectancia difusa UV-Vis en unidades Kubelka-Munk para P25, Ni-RQ y Ni-Imp.



Figura 4.54: Aspecto visual de los fotocatalizadores modificados con Ni: Ni-RQ (a) y Ni-Imp (b).

En cuanto al análisis de la morfología de las partículas metálicas, se ha realizado un estudio por TEM de los fotocatalizadores modificados con Ni. En la Figura 4.55 se muestran algunas de las imágenes seleccionadas. Se observa la morfología de las partículas de TiO₂, pero el Ni es difícilmente detectable como partículas definidas. Sólo en algunos casos, como los señalados en la Figura 4.55, se puede detectar la presencia del metal. Esto puede ser debido a que los números atómicos del Ti y Ni son parecidos, por lo que la diferencia de contraste en la densidad electrónica de ambos metales es pequeña, siendo esta detección más difícil si el níquel está oxidado (Skoog, Holler, & Nieman, 2001). Sin embargo, en una primera aproximación obtenemos que los tamaños de partículas de Ni están en torno a 8.5-13 nm para Ni-RQ y 6.5-20 nm para Ni-Imp.

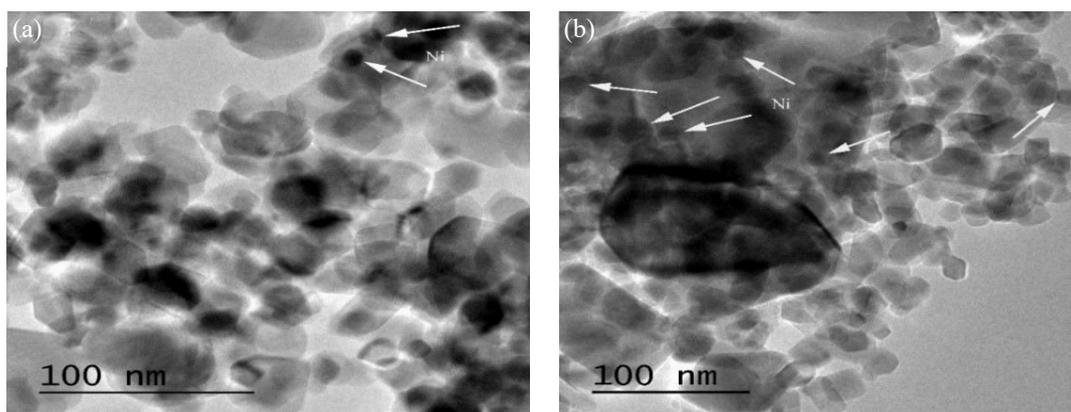


Figura 4.55: Imágenes TEM de Ni-RQ (a) y Ni-Imp (b).

Analizando la superficie específica de los fotocatalizadores modificados con níquel con respecto a P25, se observa que la superficie específica que se muestra, para ambos

fotocatalizadores, en la *Tabla 4.23* es prácticamente igual a la correspondiente a P25 (*Tabla 3.5* del *Capítulo 3*). Este hecho es similar al que han observado otros autores (*Yu, Hai, & Cheng, 2011; Lin, y otros, 2015*), donde la incorporación de partículas de Ni no supone un aumento considerable del área superficial del TiO_2 de partida (P25). En la *Figura 4.56a* se muestran las isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno para P25, Ni-RQ y Ni-Imp, las cuales tienen un comportamiento muy similar entre sí. Tal y como se ha analizado en los metales anteriores, estas pueden asociarse a una isoterma de tipo II sin límites de adsorción para valores altos de presiones, aunque con la presencia de ciclos de histéresis (*Thomas & Thomas, 2015*).

En cuanto al diámetro de poro, se observa en la *Figura 4.56b* que los dos fotocatalizadores modificados muestran una distribución similar, presentando un volumen de poro parecido (valores en la *Tabla 4.23*) y un diámetro medio de poro de 40-45 nm. Esta medida de poro está asociada probablemente a los poros intraparticulares, atribuido a poros entre partículas empaquetadas. Ni-RQ muestra un mayor empaquetamiento que Ni-Imp, a pesar de que Ni-Imp presenta menos poros de menor tamaño.

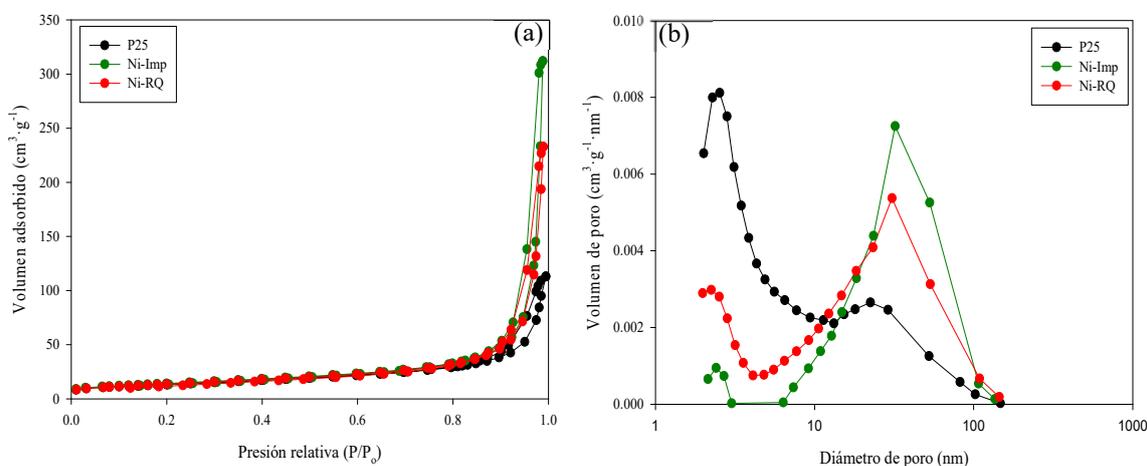


Figura 4.56: Isoterma de adsorción-desorción de N_2 (a) y distribución de tamaño de poro (b) para P25, Ni-RQ y Ni-Imp.

Se ha realizado un estudio por XPS para conocer las propiedades superficiales de los catalizadores modificados con Ni. En la *Tabla 4.24* se muestran los valores de las energías de enlace a las que se han observado los picos del titanio ($\text{Ti } 2p_{3/2}$), del oxígeno ($\text{O}1s$) y del níquel ($\text{Ni } 2p$).

Tabla 4.24: Resultados del estudio por XPS de las regiones del Ti, O y Ni para Ni-RQ y Ni-Imp.

Catalizadores	Energía enlace (Ti)	% at. Ti	Energía enlace (O)	% at. O	Energía enlace (Ni)	% at. Ni	O/Ti
Ni-RQ	457.55	27.52	528.55	71.57	854.55	0.91	2.10
Ni-Imp	458.45	28.15	529.45	71.41	854.45	0.44	2.20

La *Figura 4.57* muestra los espectros de Ti y O correspondientes a las muestras modificadas con Ni. En la *Figura 4.57a* se muestra el espectro XPS de la región $2p$ del Ti para los dos fotocatalizadores modificados. En ambas muestras de Ni, el pico de $Ti(2p_{3/2})$ aparece a 458.0 ± 0.5 eV. La señal de $O(1s)$ se observa en la *Figura 4.57b*, mostrándose un pico a 529.0 ± 0.5 eV para ambas muestras correspondiente al oxígeno de la red cristalina. Para Ni-RQ, el pico de $O(1s)$ se muestra muy simétrico, mientras que, para Ni-Imp, es ligeramente asimétrico, pudiéndose establecer por deconvolución la presencia de dos contribuciones de oxígeno: una a 529.0 eV (86.18%) asignable al oxígeno de la red cristalina del TiO_2 y otra a unos 531.8 eV (13.82%) que puede asignarse, en principio, a oxígeno de especies hidroxilos/carbonatos. Este resultado indica que del $O(1s)$ total para Ni-Imp, 58.81% at. son oxígenos de la red y 9.43% at. se corresponden con oxígenos de otras especies superficiales. Los valores de energías de enlaces de los picos de $Ti(2p)$ y de $O(1s)$ de ambas muestras concuerdan con los valores de energías de enlaces que presentan el titanio y el oxígeno en muestras de referencia de TiO_2 (Colón, Hidalgo, Munuera, Ferino, & Cutrufello, 2006). Aunque existen ciertas discrepancias entre los valores asignables para el $Ti(2p)$ en la literatura científica, entre una muestra de 16 datos recogidos de la literatura (Tanner, Liang, & Altman, 2002), se ha encontrado un valor medio de 458.7 eV para el $Ti(2p)$ con una desviación estándar de 1.3 eV, por lo que la asignación realizada está dentro de los valores aceptados por la bibliografía. Por otra parte, en la región del $Ti(2p)$ no se aprecia evidencias de hombros a valores de energías ligeramente superiores que pudieran adscribirse a especies Ti^{3+} (Wang, Xiang, Li, Evans, & Duan, 2009; Fernández & Rojas, 2003; Chowdhury & Bhattacharyya, 2015). No obstante, la presencia de un pico de oxígeno adicional a 531.8 eV en Ni-Imp indica que otras especies de oxígenos superficiales (por ejemplo, OH^- adsorbidos y/o carbonatos) pueden estar presentes. Dado que la zona del $C(1s)$ en ambas muestras presenta las mismas contribuciones de especies carbonatadas, fundamentalmente atribuibles a contaminación de carbono por hidrocarburos (~ 285.9 eV) con porcentajes atómicos

similares, y atendiendo a que sólo aparece el pico de O(1s) adicional a 531.8 eV en Ni-Imp, se sugiere que Ni-Imp pueda presentar un mayor grado de hidroxilación que Ni-RQ, lo cual resulta evidente atendiendo al procedimiento de preparación. De hecho, el pico a 531.8 eV se puede asociar con grupos Ti-OH superficiales de acuerdo con otros autores (*Iatsunskiy, y otros, 2015; Rahna, y otros, 2016*). Se puede establecer que, para Ni-Imp, la relación $\text{OH}^-/\text{Ti} = 9.43/27.19 \approx 0.34$, lo que indicaría que aproximadamente el 30% de los Ti (superficiales) están hidroxilados.

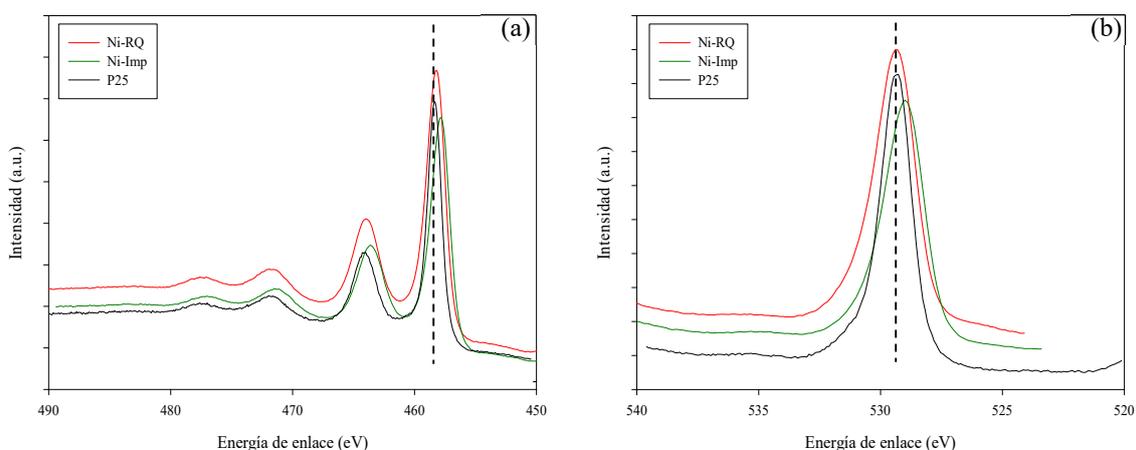


Figura 4.57: Espectros XPS de la región 2p del Ti (a) y de la región 1s del O (b) para Ni-RQ y Ni-Imp.

Los espectros de XPS del Ni(2p) para los dos fotocatalizadores modificados se muestran en la *Figura 4.58*. Se puede observar que, para ambas muestras, los espectros de XPS del Ni(2p) son muy similares. Se observan cuatro picos principales en la zona entre 850-886 eV, de los cuales, dos de ellos, a 855.5 eV y 872.9 ± 0.1 eV, se corresponden con los picos principales del Ni(2p_{3/2}) y Ni(2p_{1/2}), respectivamente. El Ni²⁺ es paramagnético, lo que se detecta por la presencia de satélites adicionales a valores de energías de enlaces por encima de los picos de Ni(2p_{3/2}) y Ni(2p_{1/2}), evidenciando la presencia de Ni²⁺ en ambas muestras. En base a los parámetros reportados por *Biesinger et al. (Biesinger, y otros, 2011)*, se puede considerar que los dos picos observados de Ni(2p) se corresponden con Ni²⁺ a 855.5 ± 0.1 eV adscritos a especies de NiO o Ni(OH)₂ (*Inceesungvorn, Teeranunpong, Nunkaew, Suntalelat, & Tantraviwat, 2014; Anandan, Lana-Villarreal, & Wu, 2015*). Hay que señalar que, para ambas muestras, aparece un pico de baja intensidad a unos 852.3-852.7 eV correspondiente a Ni⁰ (metálico) (*Pompeo, Gazzoli, & Nichio, 2009*), lo que hace indicar que esta especie está presente, aunque en

una cantidad relativamente baja. La complejidad de la zona del Ni(2p) en la que aparecen multipletes y satélites hacen difícil la asignación de los estados de oxidación del Ni, ya que aparecen muy cercanos unos a otros. No obstante, la presencia de satélites adicionales a los dos picos principales permite establecer la presencia de Ni²⁺, sin que se pueda indicar si es atribuible a NiO o Ni(OH)₂. Lo que sí resulta evidente es que el pico de Ni(2p_{3/2}) que, en ambas muestras, aparece a 855.5 ± 0.1 eV, puede atribuirse a especies NiO y/o a NiOO_{ads}, correspondiendo con las asignaciones descritas por *Helmer (Helmer, 1972-1973)*, entre otros (*Chen, y otros, 2015; Luna, y otros, 2016*). El estudio por deconvolución ha permitido establecer dos picos muy próximos entre sí situados a 862.8 ± 0.3 eV y 866.3 ± 0.3 eV que, en principio, se pueden atribuir a especies de Ni³⁺, concretamente a oxohidróxidos (*Biesinger, y otros, 2011*). De los resultados obtenidos por deconvolución y ajuste resulta evidente que el pico a 866.3 ± 0.3 eV es más significativo en Ni-Imp que en Ni-RQ.

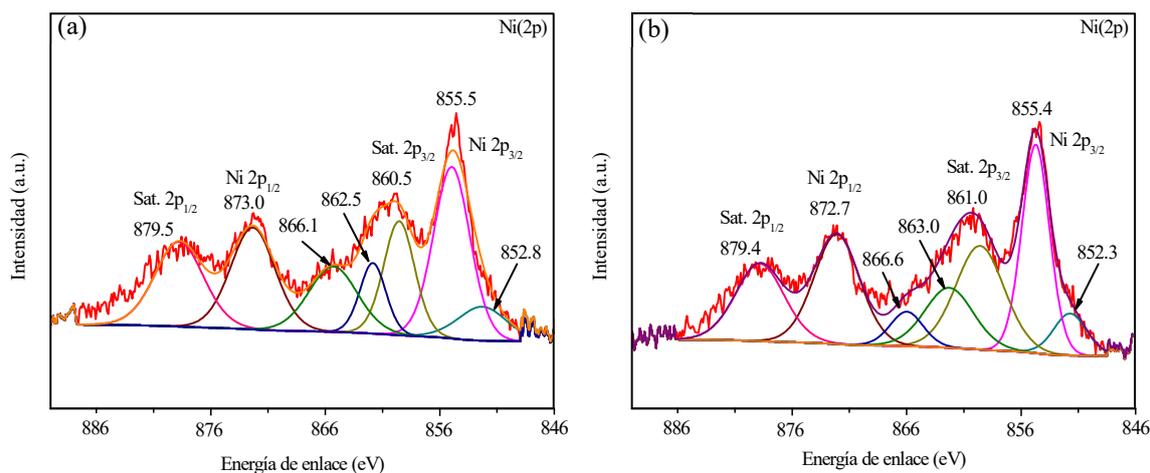


Figura 4.58: Espectros XPS correspondientes a la región 2p del Ni para Ni-RQ (a) y Ni-Imp (b).

4.4.1.5.2 Caracterización de los depósitos

En la *Figura 4.59* se muestran los perfiles de los depósitos con los diferentes fotocatalizadores modificados con 1.16 mg·cm⁻². Se observa que los depósitos no poseen perfiles regulares, mostrando el depósito de Ni-RQ perfiles más homogéneos como se observa en el caso del depósito de Ni-Imp. Analizando varias imágenes se ha determinado que los espesores se encuentran entre 437-6490 nm aproximadamente.

Además de los espesores de los depósitos, es muy importante determinar su adhesión al soporte. Haciendo uso de la norma ASTM Standard D3330/D3330M, se ha determinado que ambos depósitos de P25 con Ni en la superficie tienen una adhesión buena (15-35%), la misma que cuando se deposita el fotocatalizador P25 sin modificar (*Tabla 3.6 del Capítulo 3*), es decir, que la presencia del metal no influye en la adherencia del depósito al soporte.

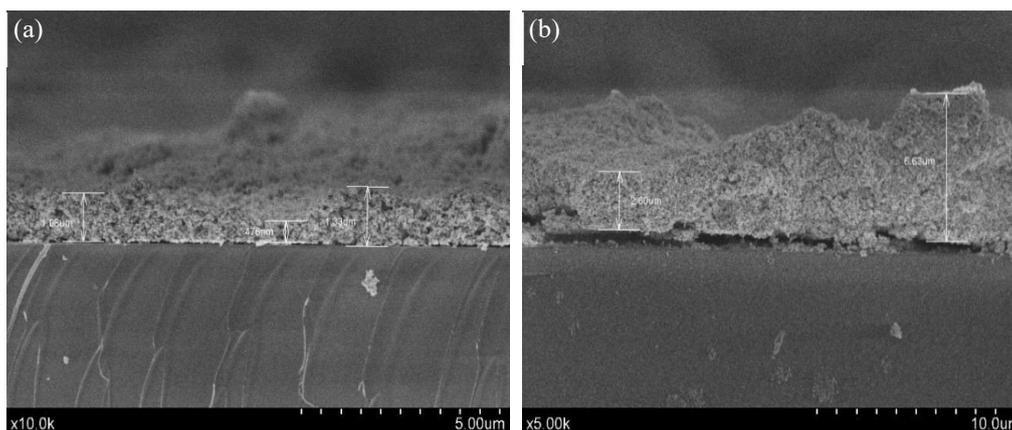


Figura 4.59: Grosor del depósito de $1.16 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de Ni-RQ (a) y Ni-Imp (b) obtenido por SEM.

4.4.1.5.3 Estudio de fotoactividad

Analizando los resultados de la fotoactividad correspondiente a la eliminación de NO_x con los fotocatalizadores modificados con Ni (*Figura 4.60*), se observa que hay diferencias notables entre ambos fotocatalizadores. Para el caso de la molécula de NO, el comportamiento es similar independientemente del fotocatalizador, así como de la humedad. Sin embargo, analizando la evolución de NO₂, se observa que la concentración de éste es mayor para la serie de Ni-RQ, además de que aumenta según aumenta el grado de humedad presente en la corriente de entrada. Analizando los porcentajes de eliminación de NO_x (*Tabla 4.25*) se observa que la eliminación conseguida es mejor para Ni-Imp en todos los casos de estudio, reduciéndose las diferencias únicamente para un 40% HR. Para 65% HR, Ni-RQ consigue reducir los NO_x en 61.95%, mientras que Ni-Imp, lo hace en 76.79%.

En cuanto al análisis con el fotocatalizador P25 sin modificar (*Figura 4.5*), se muestra que, para 0% y 65% HR, ambos fotocatalizadores con Ni consiguen mejorar la actividad fotocatalítica, aunque Ni-Imp lo hace en mayor medida.

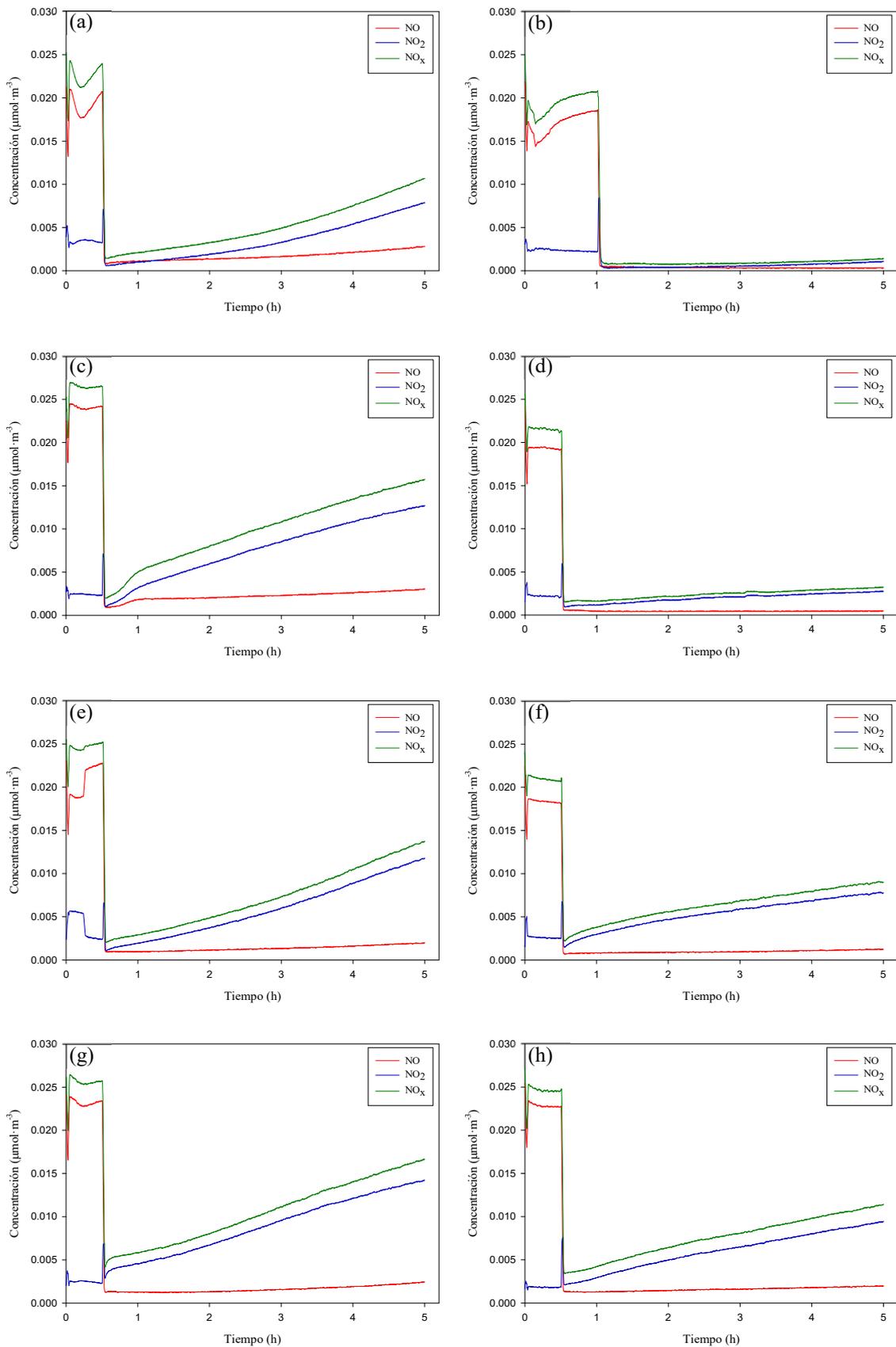


Figura 4.60: Evolución de especies para: Ni-RQ 0% HR (a), Ni -Imp 0% HR (b), Ni-RQ 25% HR (c), Ni-Imp 25% HR (d), Ni-RQ 40% HR (e), Ni -Imp 40% HR (f), Ni-RQ 65% HR (g) y Ni -Imp 65% HR (h).

Tabla 4.25: Porcentaje de NO eliminado, NO₂ generado y NO_x eliminado para Ni-RQ y Ni-Imp con diferentes condiciones de humedad.

	NO eliminado (%)	NO ₂ generado (%)	NO _x eliminado (%)		NO eliminado (%)	NO ₂ generado (%)	NO _x eliminado (%)
Ni-RQ 0% HR	90.92	3.49	87.43	Ni -Imp 0% HR	95.11	0.00	95.11
Ni-RQ 25% HR	90.06	24.46	65.60	Ni -Imp 25% HR	97.64	1.14	96.50
Ni-RQ 40% HR	93.32	17.99	75.33	Ni -Imp 40% HR	92.49	20.04	72.44
Ni-RQ 65% HR	92.36	30.40	61.95	Ni -Imp 65% HR	94.11	17.32	76.79

Según los resultados obtenidos y la caracterización expuesta anteriormente, Ni-Imp muestra una eficiencia fotocatalítica ligeramente superior a Ni-RQ a la hora de eliminar los NO_x. Las ligeras diferencias que se han podido detectar con la caracterización realizada es que: el tamaño de partícula metálica y el volumen de poro es ligeramente mayor para Ni-Imp y la mayor hidroxilación de la superficie para Ni-Imp. Para confirmar esta mejora se ha realizado un análisis de XPS tras los ensayos de fotoactividad de 5 horas para ambas muestras con 65% HR con la intención de establecer diferencias en la superficie tras ser ensayados. Los espectros de las señales de C(1s), Ti(2p), O(1s) y Ni(2p) se han mantenido invariables en relación a las muestras originales. Esto podría sugerir que una mayor hidroxilación de la superficie (detectada para Ni-Imp) estaría favoreciendo el proceso fotocatalítico de eliminación de NO_x.

Mills *et. al* (Mills & Elouali, 2015) han puesto de manifiesto la importancia de analizar los materiales fotocatalíticos hasta el establecimiento del estado de equilibrio para una correcta comparación. Estudiando el comportamiento de ambos fotocatalizadores para 24 horas de radiación UV-Vis, se observa que, según se presenta en la Tabla 4.26, la eliminación de NO_x es similar en ambos fotocatalizadores, aunque Ni-Imp genera algo más de NO₂ que Ni-RQ, llegando ambos a un estado de equilibrio sobre las 15 horas de irradiación.

Tabla 4.26: Porcentaje de NO eliminado, NO₂ generado y NO_x eliminado para Ni-RQ y Ni-Imp hasta estado de equilibrio (15 horas).

	NO eliminado (%)	NO ₂ generado (%)	NO _x eliminado (%)
Ni-RQ	88.99	47.26	41.73
Ni-Imp	89.32	52.46	36.86

Teniendo en cuenta la igualdad de comportamientos para largos tiempo de radiación, se ha realizado un análisis de XPS de los catalizadores tras 24 horas con objeto de estudiar si se produce algún cambio en las especies de Ni (Figura 4.61). No se observa ningún cambio en la señal del Ti(2p) para ambos fotocatalizadores. Para la señal de O(1s) se observa una deshidroxilación del catalizador Ni-Imp, mientras que para Ni-RQ, se mantiene invariable. Comparando los espectros de Ni(2p), se observa que en ambos casos ha desaparecido la señal de Ni⁰ y la señal correspondiente a 863.0-863.5 eV, permaneciendo la señal a 866.1-866.5 eV. Estas señales se han atribuido a especies de Ni³⁺ como oxohidróxidos, principalmente de la forma γ -NiOOH y β -NiOOH por otros autores (Biesinger, y otros, 2011; Grosvenor, Biesinger, Smart, & Stewart McIntyre, 2006).

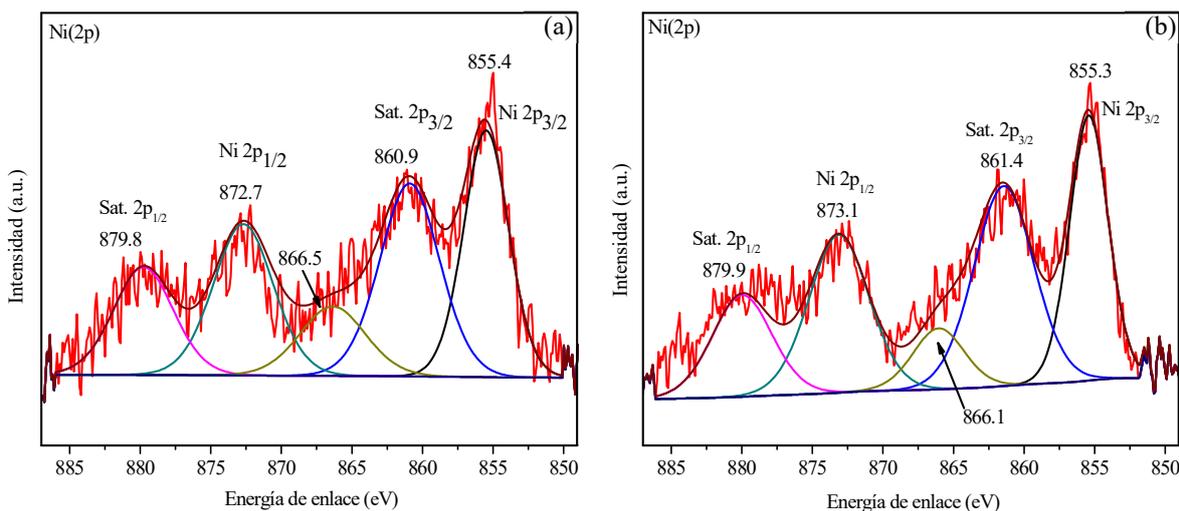


Figura 4.61: Espectros XPS correspondientes a la región 2p del Ni para Ni-RQ (a) y Ni-Imp (b) tras equilibrio dinámico.

Analizando el comportamiento de los fotocatalizadores en el rango del Vis (*Tabla 4.27*), se observa que ningún fotocatalizador con Ni consigue tener una actividad significativa en el Vis. A pesar de su incorporación a la superficie del TiO₂, este no adquiere la suficiente cantidad como para mostrar una actividad en este rango de estudio. A pesar de que se elimina un porcentaje de NO en los dos fotocatalizadores, éste se queda en forma de NO₂, no produciéndose la transformación hasta nitratos.

Tabla 4.27: Porcentaje de NO eliminado, NO₂ generado y NO_x eliminado para Ni-RQ y Ni-Imp con radiación Vis (5 horas).

	NO eliminado (%)	NO₂ generado (%)	NO_x eliminado (%)
Ni-RQ	11.40	72.41	0.00
Ni-Imp	33.27	34.16	0.00

De los resultados obtenidos puede inferirse que Ni-Imp presenta dos características diferenciadas de Ni-RQ: la presencia de un mayor grado de hidroxilación superficial atribuida al O(1s) a 531.8 eV y la presencia de dos picos en la zona del Ni(2p) a valores de 862.5 eV y 866.0 eV cuyas intensidades sufren cambios tras el proceso fotocatalítico y que tentativamente podríamos asociar a especies de Ni³⁺ como oxohidróxido (NiOOH), que podrían ser las responsables de las mejores eficiencias encontradas para Ni-Imp.

4.4.1.6 Comparativa de los diferentes metales

Tras el análisis de los diferentes metales individualmente, se procede a realizar una comparativa conjunta teniendo en cuenta los diferentes metales y métodos empleados. De forma resumida, en la *Figura 4.62* se muestran los porcentajes de eliminación de NO_x para las 3 condiciones de estudio más extremas: 0% HR UV-Vis, 65% UV-Vis y 65% Vis. Se observa que, en ausencia de humedad, todos los fotocatalizadores menos Fe-Imp mejoran los resultados obtenidos por P25 sin modificar. A excepción de Pt-Fdp y Fe-Imp, todos los fotocatalizadores modificados consiguen una eliminación de NO_x por encima del 90% tras 5 horas de radiación. En el caso de 65% HR UV-Vis, todos los fotocatalizadores disminuyen su actividad en presencia de humedad, resaltando Pt-Fdp, Au-RQ, Pd-Fdp y Ni-Imp con porcentajes de eliminación por encima del 60%. Todos los fotocatalizadores modificados a excepción de Fe-Imp consiguen mejorar la actividad fotocatalítica de P25. Analizando los resultados con radiación Vis, los fotocatalizadores

que más destacan son Au-RQ y Pd-Fdp. Los fotocatalizadores modificados con Ni y Fe-Imp no muestran actividad fotocatalítica al igual que P25. Pt-Fdp, Pt-RQ, Au-Fdp y Pd-Fdp presenta una ligera actividad, aunque no significativa, consiguiendo porcentajes de eliminación de NO_x por debajo del 15%.

Haciendo un análisis por método de modificación, no se obtiene una correlación directa entre los diferentes métodos que pueda ser extrapolable a los diferentes metales. Metales con los mismos métodos de modificación aplicados no muestran la misma tendencia. Por ejemplo, el Pt y el Au con los mismos métodos y en las mismas condiciones, el Pt obtiene mejores resultados con la fotodeposición mientras que el Au los obtiene con la reducción química. En este caso, las diferencias de comportamiento vienen dadas por el propio metal, ya que cada uno actúa de forma diferente.

Analizando los resultados según los diferentes métodos de deposición, el método de fotodeposición, aplicado para el caso del Pt, Au y Pd, este último es el que muestra mejores resultados en todas las condiciones de estudio. Analizando el método de reducción química, el cual fue aplicado para el Pt, Au y Ni, el Au se muestra como el metal más activo para este método de modificación. Por último, el método de impregnación, el cual se ha aplicado para el Fe, Pd y Ni, obtuvo mejores resultados para el Pd.

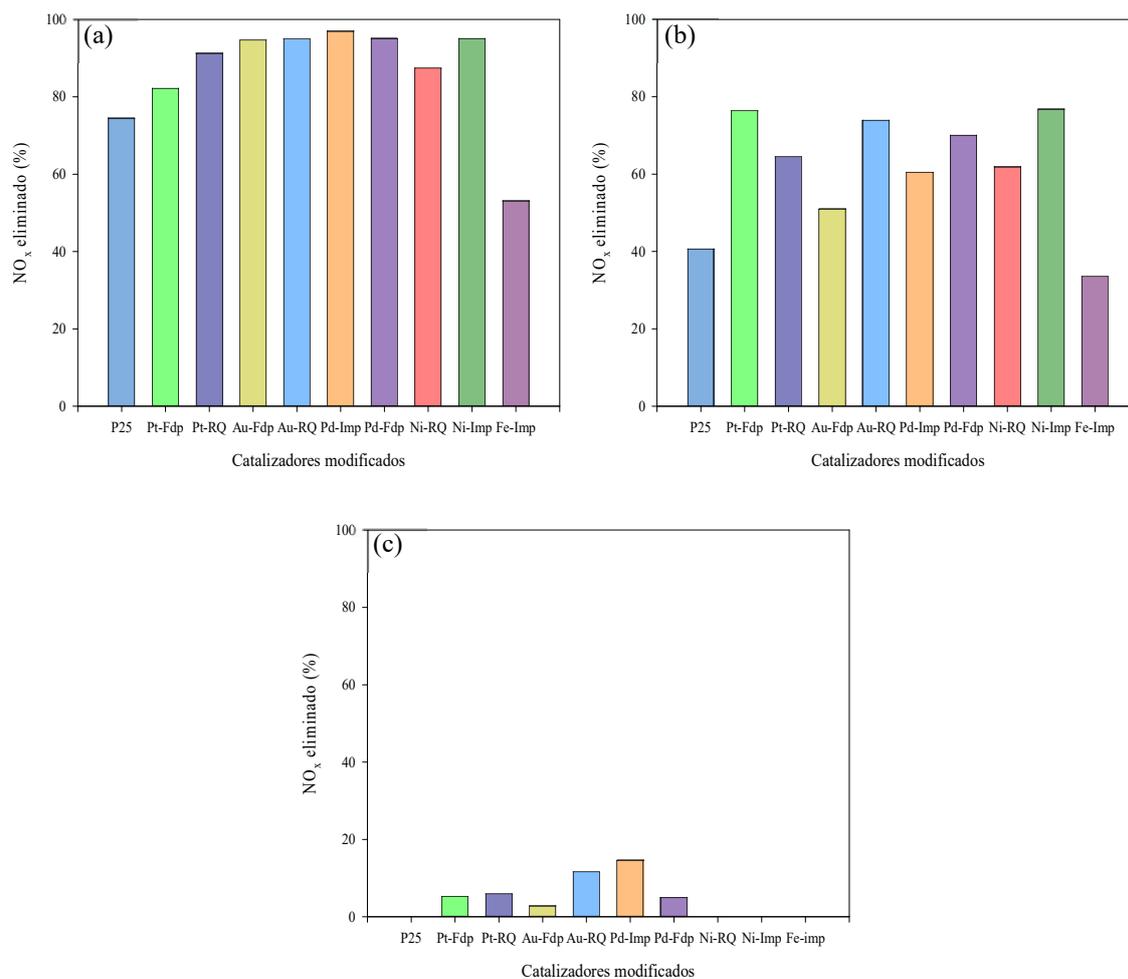


Figura 4.62: NO_x eliminados para P25 modificado con metales: 0% HR UV-Vis (a), 65% UV-Vis (b) y 65% Vis (c).

4.4.2 Comparativa de diferentes materiales

En la *Figura 4.63* se muestra la comparativa de los fotocatalizadores más eficientes estudiados en esta *Tesis Doctoral* con dos pinturas comerciales con propiedades fotocatalíticas para radiación UV-Vis y Vis con 65% HR. Para UV-Vis, se observa que Kronos, Au-RQ y Pd-Fdp son los que consiguen eliminar mayor cantidad de NO_x , mostrando las pinturas una actividad baja, algo mayor para la Pintura 2. En relación a la actividad con radiación Vis, vuelven a ser los tres mismos materiales los que muestran un mejor rendimiento. Se determina que, con la modificación de metales, se puede mejorar la eficiencia fotocatalítica de algunos materiales ya comercializados, evitando la posible desactivación de Kronos tras largos tiempos de exposición a la radiación.

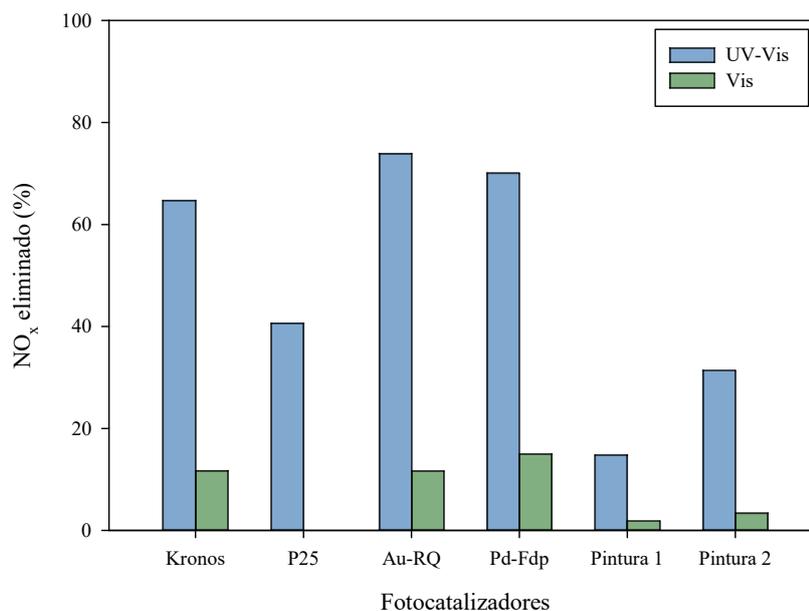


Figura 4.63: NO_x eliminado para diferentes depósitos con 65% HR y 5 horas de radiación.

4.5 CONCLUSIONES

Las conclusiones relativas al *Capítulo 4* de esta *Tesis Doctoral* son:

Generales

- La modificación de TiO_2 con metales no siempre mejora la eliminación de NO_x por fotocatalisis heterogénea, aunque generalmente aumenta la actividad en el Vis ya que presentan mayor absorción en ese rango y disminuyen la recombinación del par e^-/h^+ .
- No existe un método de deposición único óptimo para todos los metales estudiados. Cada metal tiene sus propiedades que determinan la elección del mejor método.
- Los fotocatalizadores Au-RQ y Pd-Fdp son los que han mostrado una mayor eficiencia fotocatalítica, mostrando una mejora significativa frente a algunas pinturas comerciales.

Platino

- La incorporación de Pt al TiO_2 mejora la eficiencia fotocatalítica para la eliminación de NO_x independientemente de las condiciones de humedad en comparación

con P25 tanto con radiación UV-Vis como con Vis. Pt-RQ muestra mejor comportamiento para 0%HR, mientras que Pt-Fd lo presenta en presencia de humedad.

- En ambos métodos de deposición, el Pt se deposita como Pt⁰ y Pt oxidado. Las ligeras diferencias observadas pueden ser atribuidas a las diferentes especies de Pt que hay presentes en la superficie de los catalizadores, aunque no ha podido ser resuelta de forma exacta debido a la poca intensidad de la señal por el bajo porcentaje de metal presente en las muestras.

- La disminución de la actividad de los catalizadores con Pt puede ser debida a la corrosión de PtO por HNO₃ dando lugar a Pt²⁺, el cual provoca cambios en los centros de adsorción del NO sobre el TiO₂, y a la aparición de enlaces Ptⁿ⁺-NO, responsables de retrasar la oxidación de NO a NO₂.

Hierro

- La presencia de Fe impregnado en la superficie del fotocatalizador P25 no mejora la actividad fotocatalítica para la eliminación de NO_x. Fe-Imp no muestra actividad fotocatalítica para el rango del Vis.

- La presencia mayoritaria de Fe²⁺ reduce la capacidad de adsorción de las moléculas de NO, ya que los sitios más activos para la adsorción del NO son los correspondiente a Fe³⁺.

Oro

- La incorporación de Au al TiO₂ mejora la eficiencia fotocatalítica para la eliminación de NO_x independientemente del grado de humedad.

- El método de reducción química es ligeramente mejor que el de fotodeposición para la incorporación del Au. A pesar de mostrar similares estados de oxidación por ambos métodos, la morfología de las partículas puede ser el hecho más significativo para explicar la diferencia de comportamiento fotocatalítico. Se ve favorecido por la presencia de partículas esféricas y menores de 5 nm.

- Se mejora la actividad fotocatalítica en el rango del Vis, no sólo por la morfología de las partículas y el estado de oxidación, sino por la presencia de plasmones.

Paladio

- La presencia de Pd favorece la eliminación de NO, independientemente del método aplicado y del grado de humedad. Aumenta la eficiencia fotocatalítica del NO en el rango del Vis, independientemente del método de deposición.
- La fotodeposición es mejor método para la incorporación de Pd al TiO₂ que la impregnación. Las especies de Pd en Pd-Imp van reduciéndose a Pd⁰ durante el proceso de fotocatalisis, mostrándose que la prevalencia de Pd⁰ parece ser beneficioso para la oxidación de NO_x.

Níquel

- La incorporación de Ni a P25 presenta, bajo radiación UV-Vis, mejoras significativas en las eficiencias obtenidas independientemente del método de deposición empleado y del grado de humedad aplicado.
- Ni-Imp consigue mayores porcentajes de eliminación de NO_x debido a una menor generación de NO₂ para 5 horas de radiación. Las diferencias de caracterización significativas observadas entre ambos métodos de deposición son el mayor volumen de poro e hidroxilación para Ni-Imp.
- A tiempos largos de iluminación, Ni-Imp sufre deshidroxilación, lo que provoca que, para ambos catalizadores, las capacidades catalíticas totales sean iguales y superiores a la del P25.
- De acuerdo a los band-gaps, la incorporación de níquel no dota al P25 de actividad bajo radiación Vis.

4.6 BIBLIOGRAFÍA

- Ahmed, M. (2012). *Synthesis and structural features of mesoporous NiO/TiO₂ nanocomposites prepared by sol-gel method for photodegradation of methylene blue dye*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 238, 63-70.
- Al-Azri, Z., Chen, W., Chan, A., Jovic, V., Ina, T., Idriss, H., & Waterhouse, G. (2015). *The roles of metal co-catalysts and reaction media in photocatalytic hydrogen production: Performance evaluation of M/TiO₂ photocatalysts (M = Pd, Pt, Au) in different alcohol-water mixtures*. Journal of Catalysis, 329, 355-367.
- Anandan, S., Lana-Villarreal, T., & Wu, J. (2015). *Sonochemical Synthesis of Mesoporous NiTiO₃ Ilmenite Nanorods for the Catalytic Degradation of Tergitol in Water*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 54(11), 2983-2990.
- Ângelo, J., Andrade, L., Madeira, L., & Mendes, A. (2013). *An overview of photocatalysis phenomena applied to NO_x abatement*. Journal of Environmental Management, 129, 522-539.
- Aramendía, M., Borau, V., Colmenares, J., Marinas, A., Marinas, J., Navío, J., & Urbano, F. (2008). *Modification of the photocatalytic activity of Pd/TiO₂ and Zn/TiO₂ systems through different oxidative and reductive calcination treatments*. Applied Catalysis B: Environmental, 80(1-2), 88-97.
- Araña, J., Doña-Rodríguez, J., González-Díaz, O., Tello Rendón, E., Herrera Melián, J., Colón, G., & Pérez Peña, J. (2004). *Gas-phase ethanol photocatalytic degradation study with TiO₂ doped with Fe, Pd and Cu*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 215(1-2), 153-160.
- Araña, J., González Díaz, O., Doña Rodríguez, J., Herrera Melián, J., Garriga i Cabo, C., Pérez Peña, J., & Navío-Santos, J. A. (2003). *Role of Fe³⁺/Fe²⁺ as TiO₂ dopant ions in photocatalytic degradation of carboxylic acids*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 197(1-2), 157-171.
- Ayati, A., Ahmadpour, A., Bamoharram, F. F., Tanhaei, B., Mänttari, M., & Sillanpää, M. (2014). *A review on catalytic applications of Au/TiO₂ nanoparticles in the removal of water pollutant*. Chemosphere, 107, 163-174.
- Ballari, M., Carballada, J., Minen, R., Salvadores, F., Brouwers, H., Alfano, O., & Cassano, A. (2016). *Visible light TiO₂ photocatalysts assessment for air decontamination*. Process Safety and Environmental Protection.
- Bamwenda, G. R., Tsubota, S., Nakamura, T., & Haruta, M. (1995). *Photoassisted hydrogen production from a water-ethanol solution: a comparison of activities of Au-TiO₂ and Pt-TiO₂*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 89(2), 177-189.

- Beck, A., Horváth, A., Schay, Z., Stefler, G., Koppány, Z., Sajó, I., & Guzzi, L. (2007). *Sol derived gold–palladium bimetallic nanoparticles on TiO₂: structure and catalytic activity in CO oxidation*. *Topics in Catalysis*, 44(1), 115-121.
- Bensalem, A., Shafeev, G., & Bozon-Verduraz, F. (1996). *Towards the selective fixation of palladium on composite oxide carriers*. *Catalysis Letters*, 37(1), 63-68.
- Biesinger, M., Payne, B., Grosvenor, A., Lau, L., Gerson, A., & Smart, R. (2011). *Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni*. *Applied Surface Science*, 257(7), 2717-2730.
- Briggs, D., & Seah, M. (1983). *Practical Surface Analysis* (Vol. 1 y 2). New York: Wiley.
- Camposeco, R., Castillo, S., Mejía-Centeno, I., Navarrete, J., & Marín, J. (2014). *Characterization of physicochemical properties of Pd/TiO₂ nanostructured catalysts prepared by the photodeposition method*. *Materials Characterization*, 95, 201-210.
- Candal, R., Bilmes, S., & Blesa, M. (2001). *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*.
- Carlson, T. (1975). *Photoelectron and Auger Spectroscopy*. New York: Plenum Press.
- Carp, O., Huisman, C., & Reller, A. (2004). *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*. *Progress in Solid State Chemistry*, 32, 33–177.
- Chang, C.K., Chen, Y.J., & Yeh, C.T. (1998). *Characterizations of alumina-supported gold with temperature-programmed reduction*. *Applied Catalysis A: General*, 174(1-2), 13-23.
- Chang, S., & Liu, W. (2014). *The roles of surface-doped metal ions (V, Mn, Fe, Cu, Ce, and W) in the interfacial behavior of TiO₂ photocatalysts*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 156-157, 466-475.
- Chen, W., Chan, A., Sun-Waterhouse, D., Moriga, T., Idriss, H., & Waterhouse, G. (2015). *Ni/TiO₂: A promising low-cost photocatalytic system for solar H₂ production from ethanol–water mixtures*. *Journal of Catalysis*, 326, 43-53.
- Chen, Z., Wang, F., Li, H., Yang, Q., Wang, L., & Li, X. (2012). *Removal of NO_x Using Novel Fe-Mn Mixed-Oxide Catalysts at Low Temperature*. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51, 202-212.
- Chin, S., Park, E., Kim, M., Jeong, J., Bae, G.-N., & Jurng, J. (2011). *Preparation of TiO₂ ultrafine nanopowder with large surface area and its photocatalytic activity for gaseous nitrogen oxides*. *Powder Technology*, 206, 306-311.

- Chowdhury, P., & Bhattacharyya, K. (2015). *Ni/Ti layered double hydroxide: synthesis, characterization and application as a photocatalyst for visible light degradation of aqueous methylene blue*. Dalton Trans., 44, 6809-6824.
- Colón, G., Hidalgo, M., Munuera, G., Ferino, I., & Cutrufello, M. N. (2006). *Structural and surface approach to the enhanced photocatalytic activity of sulfated TiO₂ photocatalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, 63(1-2), 45-59.
- Colón, G., Maicu, M., Hidalgo, M., Navío, J., Kubacka, A., & Fernández-García, M. (2010). *Gas phase photocatalytic oxidation of toluene using highly active Pt doped TiO₂*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 320, 14-18.
- Crișan, M., Drăgan, N., Crișan, D., Ianculescu, A., Nițoi, I., Oancea, P., & Stănică, N. (2016). *The effects of Fe,Co and Ni dopants on TiO₂ structure of sol-gel nanopowders used as photocatalysts for environmental protection: A comparative study*. Ceramics International, 42, 3088-3095.
- Cui, E., & Lu, G. (2014). *Enhanced surface electron transfer by fabricating a core/shell Ni@NiO cluster on TiO₂ and its role on high efficient hydrogen generation under visible light irradiation*. International Journal of Hydrogen Energy, 39, 8959-8968.
- Dare-Edwards, M., Goodenough, J., & Hamnett, A. (1984). *Evaluation of p-type PdO as a photocathode in water photoelectrolysis*. Materials Research Bulletin, 19(4), 435-442.
- Deng, X., Zhu, B., Li, X., Liu, J., Zhu, X., & Zhu, A. (2016). *Visible-light photocatalytic oxidation of CO over plasmonic Au/TiO₂: Unusual features of oxygen plasma activation*. Applied Catalysis B: Environmental, 188, 48-55.
- Denny, F., Scott, J., Chiang, K., Teoh, W., & Amal, R. (2007). *Insight towards the role of platinum in the photocatalytic mineralisation of organic compounds*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 263, 93-102.
- Di Paola, A., Marci, G., Palmisano, L., Schiavello, M., Uosaki, K., Ikeda, S., & Ohtani, B. (2002). *Preparation of Polycrystalline TiO₂ Photocatalysts Impregnated with Various Transition Metal Ions: Characterization and Photocatalytic Activity for the Degradation of 4-Nitrophenol*. Journal of Physical Chemistry B, 106(3), 637-645.
- Dimitratos, N., Villa, A., Bianchi, C., Pratia, L., & Makkee, M. (2006). *Gold on titania: Effect of preparation method in the liquid phase oxidation*. Applied Catalysis A: General, 311, 185-192.
- Dong, F., Li, P., Zhong, J., Liu, X., Zhang, Y., Cen, W., & Huang, H. (2016). *Simultaneous Pd²⁺ doping and Pd metal deposition on (BiO)₂CO₃ microspheres for enhanced and stable visible light photocatalysis*. Applied Catalysis A: General, 25, 161-170.

- Etacheri, V., Di Valentin, C., Schneider, J., & Bahnemann, D. (2015). *Review: Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments*. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 25, 1-29.
- Fabricio de Sousa, L., Souza Toniolo, F., Landi, S., & Schmal, M. (2017). *Investigation of structures and metallic environment of the Ni/Nb₂O₅ by different in situ treatments – Effect on the partial oxidation of methane*. *Applied Catalysis A: General*, 537, 100-110.
- Fernández, A., & Rojas, T. (2003). *Microstructural and Chemical Characterisation of Metal Particles Nanostructures*. *Materials Transactions*, 44(10), 2055-2061.
- Fujiwara, K., & Pratsinis, S. (2017). *Atomically dispersed Pd on nanostructured TiO₂ for NO removal by solar light*. *AIChE Journal*, 63(1), 139-146.
- Fujiwara, K., Müller, U., & Pratsinis, S. (2016). *Pd Subnano-Clusters on TiO₂ for Solar-Light Removal of NO*. *AIChE Journal*, 6(3), 1887-1893.
- Garriga i Cabo, C. (2007). *Estrategias de optimización de procesos de descontaminación de efluentes acuosos y gaseosos mediante fotocatalisis heterogénea*. Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.
- Ge, L., & Xu, M. (2006). *Influences of the Pd doping on the visible light photocatalytic activities of InVO₄-TiO₂ thin films*. *Materials Science and Engineering B*, 131, 222-229.
- Gniewek, A., Trzeciak, A., Ziółkowski, J., Kępiński, L., Wrzyszc, J., & Tylus, W. (2005). *Pd-PVP colloid as catalyst for Heck and carbonylation reactions: TEM and XPS studies*. *Journal of Catalysis*, 229(2), 332-343.
- Gołąbiewska, A., Malankowska, A., Jarek, M., Lisowski, W., Nowaczyk, G., Jurga, S., & Zaleska-Medynska, A. (2016). *The effect of gold shape and size on the properties and visible light-induced photoactivity of Au-TiO₂*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 196, 27-40.
- Grabowska, E., Marchelek, M., Klimczuk, T., Trykowski, G., & Zaleska-Medynska, A. (2016). *Noble metal modified TiO₂ microspheres: Surface properties and photocatalytic activity under UV-vis and visible light*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 423, 191-206.
- Grosvenor, A., Biesinger, M., Smart, R., & Stewart McIntyre, N. (2006). *New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides*. *Surface Science*, 600(9), 1771-1779.
- Haruta, M. (1997). *Size- and support-dependency in the catalysis of gold*. *Catalysis Today*, 36(1), 153-166.

- Hashimoto, K., Sumida, K., Kitano, S., Yamamoto, K., & Kondo, N. (2009). *Photo-oxidation of nitrogen oxide over titanium(IV) oxide modified with platinum or rhodium chlorides under irradiation of visible light or UV light*. *Catalysis Today*, 144, 37-41.
- Helmer, J. (1972-1973). *Structure relations in the x-ray photoelectron spectra of three chromium compounds*. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1(3), 259-267.
- Hernández-Fernández, J., Aguilar-Elguezabal, A., Castillo, S., Ceron-Ceron, B., Arizabalo, R., & Moran-Pineda, M. (2009). *Oxidation of NO in gas phase by Au–TiO₂ photocatalysts prepared by the sol–gel method*. *Catalysis Today*, 148(1-2), 115-118.
- Hernández-Fernández, J., Zanellac, R., Aguilar-Elguezabal, A., Arizabalo, R., Castillo, S., & Morán-Pineda, M. (2010). *Decomposition of NO in gas phase by gold nanoparticles supported on titanium dioxide synthesized by the deposition–precipitation method*. *Materials Science and Engineering: B*, 174(1-3), 13-17.
- Herranz, T., Deng, X., Cabot, A., Liu, Z., & Salmeron, M. (2011). *In situ XPS study of the adsorption and reactions of NO and O₂ on gold nanoparticles deposited on TiO₂ and SiO₂*. *Journal of Catalysis*, 283, 119-123.
- Hidalgo, M., Maicu, M., Navío, J., & Colón, G. (2008). *Study of the synergic effect of sulphate pre-treatment and platinisation on the highly improved photocatalytic activity of TiO₂*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 81, 49-55.
- Hidalgo, M., Murcia, J., Navío, J., & Colón, G. (2011). *Photodeposition of gold on titanium dioxide for photocatalytic phenol oxidation*. *Applied Catalysis A: General*, 397, 112-120.
- Hinojosa-Reyes, M., Zanella, R., Maturano-Rojas, V., & Rodríguez-González, V. (2016). *Gold-TiO₂-Nickel catalysts for low temperature-driven CO oxidation reaction*. *Applied Surface Science*, 368, 224-232.
- Hu, Y., Song, X., Jiang, S., & Wei, C. (2015). *Enhanced photocatalytic activity of Pt-doped TiO₂ for NO_x oxidation both under UV and visible light irradiation: A synergistic effect of lattice Pt⁴⁺ and surface PtO*. *Chemical Engineering Journal*, 274, 102-112.
- Huang, C.-H., Wang, I., Lin, Y., Tseng, Y., & Lu, C. (2010). *Visible light photocatalytic degradation of nitric oxides on PtO_x-modified TiO₂ via sol–gel and impregnation method*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 316, 163-170.
- Huang, Y., Ho, W., Ai, Z., Song, X., Zhang, I., & Lee, S. (2009). *Aerosol-assisted flow synthesis of B-doped, Ni-doped and B–Ni-codoped TiO₂ solid and hollow*

- microspheres for photocatalytic removal of NO*. Applied Catalysis B: Environmental, 89, 398-405.
- Hung, W., Chen, Y., Chu, H., & Tseng, T. (2008). *Synthesis and characterization of TiO₂ and Fe/TiO₂ nanoparticles and their performance for photocatalytic degradation of 1,2-dichloroethane*. Applied Surface Science, 255(5), 2205-2213.
- Iatsunskiy, I., Kempniński, M., Nowaczyk, G., Jancelewicz, M., Pavlenko, M., Załęski, C., & Jurga, S. (2015). *Structural and XPS studies of PSi/TiO₂ nanocomposites prepared by ALD and Ag-assisted chemical etching*. Applied Surface Science, 347, 777-783.
- Iliev, V., Tomova, D., Bilyarska, L., & Tyuliev, G. (2007). *Influence of the size of gold nanoparticles deposited on TiO₂ upon the photocatalytic destruction of oxalic acid*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 263, 32-38.
- Inceesungvorn, B., Teeranunpong, T., Nunkaew, J., Suntalelat, S., & Tantraviwat, D. (2014). *Novel NiTiO₃/Ag₃VO₄ composite with enhanced photocatalytic performance under visible light*. Catalysis Communications, 54, 35-38.
- ISO 22197-1:2007-Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) *Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials - Part 1: Removal of nitric oxide*.
- Ivanova, S., Petit, C., & Pitchon, V. (2004). *A new preparation method for the formation of gold nanoparticles on an oxide support*. Applied Catalysis A: General, 267(1-2), 191-201.
- Iwasakia, M., Hara, M., Kawada, H., Tada, H., & Ito, S. (2000). *Cobalt Ion-Doped TiO₂ Photocatalyst Response to Visible Light*. Journal of Colloid and Interface Science, 224(1), 202-204.
- Jeong, J., Jurng, J., Jin, S., & Kim, Y. (2008). *Optimization of the removal efficiency of nitrogen oxides in the air using a low-pressure Hg lamp*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 197, 50-54.
- Jiang, P., Porsgaard, S., Borondics, F., Köber, M., Caballero, A., Bluhm, H., & Salmeron, M. (2010). *Room-Temperature Reaction of Oxygen with Gold: An In situ Ambient-Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy Investigation*. Journal of the American Chemical Society, 132, 2858-2859.
- Kamat, P. V. (2002). *Photophysical, Photochemical and Photocatalytic Aspects of Metal Nanoparticles*. Journal of Physical Chemistry B, 106, 7729-7744.
- Kaur, R., & Pal, B. (2012). *Size and shape dependent attachments of Au nanostructures to TiO₂ for optimum reactivity of Au-TiO₂ photocatalysis*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 335, 39-43.

- Kerkez-Kuyumcu, O., Kibar, E., Dayıoglu, K., G. F., Akın, A., & Özkara-Aydınoğlu, S. (2015). *A comparative study for removal of different dyes over M/TiO₂ (M = Cu, Ni, Co, Fe, Mn and Cr) photocatalysts under visible light irradiation*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 311, 176-185.
- Khan, R., & Kim, T. (2009). *Preparation and application of visible-light-responsive Ni-doped and SnO₂-coupled TiO₂ nanocomposite photocatalysts*. Journal of Hazardous Materials, 163, 1179-1184.
- Kim, S., Jung, c., Sahu, N., Park, D., Yun, J., Ha, H., & Park, J. (2013). *Catalytic activity of Au/TiO₂ and Pt/TiO₂ nanocatalysts prepared with arc plasma deposition under CO oxidation*. Applied Catalysis A: General, 454, 53-58.
- Kowalska, E., Rau, S., & Ohtani, B. (2012). *Plasmonic Titania Photocatalysts Active under UV and Visible-Light Irradiation: Influence of Gold Amount, Size, and Shape*. Journal of Nanotechnology.
- Kruse, N., & Chenakin, S. (2011). *XPS characterization of Au/TiO₂ catalysts: Binding energy assessment and irradiation effects*. Applied Catalysis A: General, 391(1-2), 367-376.
- Ku, Y., Lin, C., & Hou, W. (2011). *Characterization of coupled NiO/TiO₂ photocatalyst for the photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solution*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 349, 20-27.
- Lee, J., & Choi, K. (2005). *Photocatalytic Reactivity of Surface Platinized TiO₂: Substrate Specificity and the Effect of Pt Oxidation State*. The Journal of Physical Chemistry B, 109, 7399-7406.
- Lee, S., & Mills, A. (2003). *Platinum and palladium in semiconductor photocatalytic systems*. Platinum Metals Review, 47 (2), 61-72.
- Li, H., Bian, Z., Zhu, J., Huo, Y., Li, H., & Lu, Y. (2007). *Mesoporous Au/TiO₂ Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity*. Journal of the American Chemical Society, 129(15), 4538-4539.
- Li, L., Shen, Q., Cheng, J., & Hao, Z. (2010). *Catalytic oxidation of NO over TiO₂ supported platinum clusters I. Preparation, characterization and catalytic properties*. Applied Catalysis B: Environmental, 93, 259-266.
- Li, L., Shen, Q., Cheng, J., & Hao, Z. (2010). *Catalytic oxidation of NO over TiO₂ supported platinum clusters. II: Mechanism study by in situ FTIR spectra*. Catalysis Today, 158, 361-369.
- Lin, X., Lin, L., Huang, K., Chen, X., Dai, W., & Fu, X. (2015). *CO methanation promoted by UV irradiation over Ni/TiO₂*. Applied Catalysis B: Environmental, 168-169, 416-422.

- Litter, M. (1999). *Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems*. Applied Catalysis B: Environmental, 23, 89-114.
- Liu, Y., Wang, Z., Fan, W., Geng, Z., & Feng, L. (2014). *Enhancement of the photocatalytic performance of Ni-loaded TiO₂ photocatalyst under sun light*. Ceramics International, 40, 3887-3893.
- Luna, A., Novoseltceva, E., Louarn, E., Beaunier, P., Kowalska, E., Ohtani, B., & Colbeau-Justin, C. (2016). *Synergetic effect of Ni and Au nanoparticles synthesized on titania particles for efficient photocatalytic hydrogen production*. Applied Catalysis B: Environmental, 191, 18-28.
- Ma, J., He, H., & Liu, F. (2015). *Effect of Fe on the photocatalytic removal of NO_x over visible light responsive Fe/TiO₂ catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 179, 21-28.
- Maicu, M. (2010). *Estudio de la actividad fotocatalítica de sistemas basados en TiO₂, sulfatado y no sulfatado, y modificado con Pt, Au y Pd*. Universidad de Sevilla.
- Maicu, M., Hidalgo, M., Colón, G., & Navío, J. (2011). *Comparative study of the photodeposition of Pt, Au and Pd on pre-sulphated TiO₂ for the photocatalytic decomposition of phenol*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 217, 275-283.
- Mills, A., & Elouali, S. (2015). *The nitric oxide ISO photocatalytic reactor system: Measurement of NO_x removal activity and capacity*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 305, 29-36.
- Min, B., Heo, J., Youn, N., Joo, O., Lee, H., Kim, J., & Kim, H. (2009). *Tuning of the photocatalytic 1,4-dioxane degradation with surface plasmon resonance of gold nanoparticles on titania*. Catalysis Communications, 10(5), 712-715.
- Miyata, H., Nakagawa, Y., Miyagawa, S., & Kubokawa, Y. (1988). *Adsorption of Nitrogen Monoxide on Iron Oxides supported on Various Supports and its Carrier Effects*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1, 84(6), 2129-2134.
- Mulla, S., Chen, N., Cumararatunge, L., Blau, G., Zemlyanov, D., Delgass, W., & Ribeiro, F. (2006). *Reaction of NO and O₂ to NO₂ on Pt: Kinetics and catalyst deactivation*. Journal of Catalysis, 241, 389-399.
- Murcia, J., Navío, J., & Hidalgo, M. (2012). *Insights towards the influence of Pt features on the photocatalytic activity improvement of TiO₂ by platinisation*. Applied Catalysis B: Environmental, 126, 76-85.
- Nasrollahzadeh, M., Mohammad Sajadi, S., Rostami-Vartooni, A., & Azarian, A. (2015). *Palladium nanoparticles supported on copper oxide as an efficient and recyclable catalyst for carbon(sp²)-carbon(sp²) cross-coupling reaction*. Materials Research Bulletin, 68, 150-154.

- Navío, J., Testa, J., Djedjeian, P., Padrón, J., Rodríguez, D., & Litter, M. (1999). *Iron-doped titania powders prepared by a sol-gel method.: Part II: Photocatalytic properties*. Applied Catalysis A: General, 178(2), 191-203.
- Nefedov, V. (1998). *X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Solid Surfaces*. Utrecht: VSP BV.
- Ohko, Y., Nakamura, Y., Negishi, N., Matsuzawa, S., & Takeuchi, K. (2009). *Photocatalytic oxidation of nitrogen monoxide using TiO₂ thin films under continuous UV light illumination*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 205, 28-33.
- Ola, O., & Maroto-Valer, M. (2014). *Role of catalyst carriers in CO₂ photoreduction over nanocrystalline nickel loaded TiO₂-based photocatalysts*. Journal of Catalysis, 309, 300-308.
- Ortega Méndez, J., R. López, C., Pulido Melián, E., González Díaz, O., Doña Rodríguez, J., Fernández Hevia, D., & Macías, M. (2014). *Production of hydrogen by water photo-splitting over commercial and synthesised Au/TiO₂ catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 147, 439-452.
- Pang, H., Li, Y., Guan, L., Lu, Q., & Gao, F. (2011). *TiO₂/Ni nanocomposites: Biocompatible and recyclable magnetic photocatalysts*. Catalysis Communications, 12, 611-615.
- Papp, J., Shen, H. S., Kershaw, R., Dwight, K., & Wold, A. (1993). *Titanium(IV) oxide photocatalysts with palladium*. Chemistry of Materials, 5(3), 284-288.
- Pompeo, F., Gazzoli, D., & Nichio, N. (2009). *Stability improvements of Ni/ α -Al₂O₃ catalysts to obtain hydrogen from methane reforming*. International Journal of Hydrogen Energy, 34(5), 2260-2268.
- Pulido Melián, E., R. López, C., Ortega Méndez, A., González Díaz, O., Suárez, M., Doña Rodríguez, J., & Fernández Hevia, D. (2013). *Hydrogen production using Pt-loaded TiO₂ photocatalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 38(27), 11737-11748.
- Pulido Melián, E., R. López, C., Santiago, D., Quesada-Cabrera, R., Ortega Méndez, J., Doña Rodríguez, J., & González Díaz, O. (2016). *Study of the photocatalytic activity of Pt-modified commercial TiO₂ for hydrogen production in the presence of common organic sacrificial agents*. Applied Catalysis A: General, 518, 189-197.
- Pulido Melián, E., Suárez, M. J., Doña Rodríguez, J., Caballero, A., Araña, J., Calatayud, D., & González Díaz, O. (2014). *Influence of nickel in the hydrogen production activity of TiO₂*. Applied Catalysis B: Environmental, 152-153, 192-201.

- Radnik, J., Mohr, C., & Claus, P. (2003). *On the origin of binding energy shifts of core levels of supported gold nanoparticles and dependence of pretreatment and material synthesis*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5, 172-177.
- Rahna, N., Kalarivalappil, V., Nageri, M., Pillai, S., Hinder, S., Kumar, V., & Vijayan, B. (2016). *Stability studies of PbS sensitised TiO₂ nanotube arrays for visible light photocatalytic applications by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)*. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 42, 303-310.
- Răileanu, M., Crișan, M., Ianculescu, A., Crișan, D., Drăgan, N., Osiceanu, P., & Nițoi, I. (2013). *The Influence of Ni Dopant on the Structure and Photocatalytic Properties of Sol-Gel TiO₂ Nanopowders*. *Water, Air, & Soil Pollution*, 224, 1773-1782.
- Rao, C., Sarma, D., Vasudevan, S., & Hegde, M. (1979). *Study of Transition Metal Oxides by Photoelectron Spectroscopy. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical*, 367(1729), 239-252.
- Reddy Putluru, S., Schilla, L., Jensen, A., Siret, B., Tabaries, F., & Fehrmann, R. (2015). *Mn/TiO₂ and Mn-Fe/TiO₂ catalysts synthesized by deposition precipitation—promising for selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 165, 628-635.
- Rizhi, C., Yan, D., Weihong, X., & Nanping, X. (2006). *The Effect of Titania Structure on Ni/TiO₂ Catalysts for p-Nitrophenol Hydrogenation*. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 14, 665-669.
- Rodríguez, J., Valenzuela, M., Pola, F., Tiznado, H., & Poznyak, T. (2012). *Photodeposition of Ni nanoparticles on TiO₂ and their application in the catalytic ozonation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 353-354, 29-36.
- Rothenberger, G., Moser, J., Graetzel, M., Serpone, N., & Sharma, D. (1985). *Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles*. *Journal of the American Chemical*, 107, 8054-8059.
- Safari, M., Nikazar, M., & Dadvar, M. (2013). *Photocatalytic degradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by Fe-TiO₂ nanoparticles*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(5), 1697-1702.
- Sakthivel, S., Hidalgo, M., Bahnemann, D., Geissen, S.-U., Murugesan, V., & Vogelpohl, A. (2006). *A fine route to tune the photocatalytic activity of TiO₂*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 63(1-2), 31-40.
- Sano, T., Negishi, N., Uchino, K., Tanaka, J., Matsuzawa, S., & Takeuchi, K. (2003). *Photocatalytic degradation of gaseous acetaldehyde on TiO₂ with photodeposited*

- metals and metal oxides*. Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry, 160(1-2), 93-98.
- Scheffe, J., Francés, A., King, D., Liang, X., Branch, B., Cavanagh, A., & Weimer, A. (2009). *Atomic layer deposition of iron(III) oxide on zirconia nanoparticles in a fluidized bed reactor using ferrocene and oxygen*. Thin Solid Films, 517(6), 1874-1879.
- Sclafani, A., & Herrmann, J.M. (1998). *Influence of metallic silver and of platinum-silver bimetallic deposits on the photocatalytic activity of titania (anatase and rutile) in organic and aqueous media*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 113(2), 181-188.
- Sheng, Z., Wu, Z., Liu, Y., & Wang, H. (2008). *Gas-phase photocatalytic oxidation of NO over palladium modified TiO₂ catalysts*. Catalysis Communications, 9(9), 1941-1944.
- Shinde, V., & Madras, G. (2012). *Low temperature CO oxidation and water gas shift reaction over Pt/Pd substituted in Fe/TiO₂ catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 37(24), 18798-18814.
- Siemon, U., Bahnemann, D., Testa, J. J., Rodríguez, D., Litter, M. I., & Bruno, N. (2002). *Heterogeneous photocatalytic reactions comparing TiO₂ and Pt/TiO₂*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 148, 247-255.
- Skoog, Holler, & Nieman. (2001). *Principios de Análisis Instrumental* (Quinta edición ed.). McGraw Hill.
- Sleiman, M., Conchon, P., Ferronato, C., & Chovelon, J. (2009). *Photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels (ppb_v): Towards a better assessment of conversion, reaction intermediates and mineralization*. Applied Catalysis B: Environmental, 86, 159-165.
- Song, S., Sheng, Z., Liu, Y., Wang, H., & Wu, Z. (2012). *Influences of pH value in deposition-precipitation synthesis process on Pt-doped TiO₂ catalysts for photocatalytic oxidation of NO*. Journal of Environmental Sciences 2012, 24, 1519-1524.
- Su, I.-H., & Wu, J. C. (2009). *Photo selective catalytic reduction of nitric oxide with propane at room temperature*. Catalysis Communications, 10(11), 1534-1537.
- Subramanian, V., Wolf, E. E., & Kamat, P. V. (2004). *Catalysis with TiO₂/Gold Nanocomposites. Effect of Metal Particle Size on the Fermi Level Equilibration*. Journal of the American Chemical Society, 126(15), 4943-4950.
- Sun, H., Ullah, R., Chong, S., Ming Ang, H., Tadé, M. O., & Wang, S. (2011). *Room-light-induced indoor air purification using an efficient Pt/N-TiO₂ photocatalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, 108-109, 127-133.

- Sun, H., Zhou, G., Liu, S., Ang, H., Tadó, M., & Wang, S. (2013). *Visible light responsive titania photocatalysts codoped by nitrogen and metal (Fe, Ni, Ag, or Pt) for remediation of aqueous pollutants*. *Chemical Engineering Journal*, 231, 18-25.
- Sun, S., Ding, J., Bao, J., Gao, C., Qi, Z., Yang, X., & Li, C. (2012). *Photocatalytic degradation of gaseous toluene on Fe-TiO₂ under visible light irradiation: A study on the structure, activity and deactivation mechanism*. *Applied Surface Science*, 258(12), 5031-5037.
- Sung-Suh, H. M., Ran Choi, J., Jin Hah, H., Man Koo, S., & Chan Bae, Y. (2004). *Comparison of Ag deposition effects on the photocatalytic activity of nanoparticulate TiO₂ under visible and UV light irradiation*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 163(1-2), 37-44.
- Tahir, M., Tahir, B., Aishah, N., & Amin, S. (2015). *Gold-nanoparticle-modified TiO₂ nanowires for plasmon-enhanced photocatalytic CO₂ reduction with H₂ under visible light irradiation*. *Applied Surface Science*, 356, 1289-1299.
- Tanner, R., Liang, Y., & Altman, E. (2002). *Structure and chemical reactivity of adsorbed carboxylic acids on anatase TiO₂ (001)*. *Surface Science*, 506(3), 251-271.
- Thomas, J., & Thomas, W. (2015). *Principles and Practise of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH.
- Tian, B., Zhang, J., Tong, T., & Chen, F. (2008). *Preparation of Au/TiO₂ catalysts from Au(I)-thiosulfate complex and study of their photocatalytic activity for the degradation of methyl orange*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 79(4), 394-401.
- Tseng, H., Wei, M., Hsiung, S., & Chiou, C. (2009). *Degradation of xylene vapor over Ni-doped TiO₂ photocatalysts prepared by polyol-mediated synthesis*. *Chemical Engineering Journal*, 150, 160-167.
- Tseng, Y., & Huang, B. (2012). *Photocatalytic Degradation of NO_x Using Ni-Containing TiO₂*. *International Journal of Photoenergy*, 1-7.
- Uddin, J., Peralta, J., & Scuseria, G. (2005). *Density functional theory study of bulk platinum monoxide*. *Physical Review B*, 71, 155112.
- Verbruggen, S. (2015). *Review: TiO₂ photocatalysis for the degradation of pollutants in gas phase: From morphological design to plasmonic enhancement*. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 24, 64-82.
- Vorontsov, A. V., & Dubovitskaya, V. P. (2004). *Selectivity of photocatalytic oxidation of gaseous ethanol over pure and modified TiO₂*. *Journal of Catalysis*, 221(1), 102-109.

- Vorontsov, A., Savinov, E., & Zhensheng, J. (1999). *Influence of the form of photodeposited platinum on titania upon its photocatalytic activity in CO and acetone oxidation*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 125, 113-117.
- Wang, C., Böttcher, C., Bahnemann, D., & Dohrmann, J. (2003). *A comparative study of nanometer sized Fe(III)-doped TiO₂ photocatalysts: synthesis, characterization and activity*. *Journal of Materials Chemistry*, 13, 2322-2329.
- Wang, H., Xiang, X., Li, F., Evans, D., & Duan, X. (2009). *Investigation of the structure and surface characteristics of Cu–Ni–M(III) mixed oxides (M = Al, Cr and In) prepared from layered double hydroxide precursors*. *Applied Surface Science*, 255(15), 6945-6952.
- Wu, Q., Mul, G., & Van de Krol, R. (2011). *Efficient NO adsorption and release at Fe³⁺ sites in Fe/TiO₂ nanoparticles*. *Energy & Environmental Science*, 44, 2140-2144.
- Wu, Q., Zheng, Q., & Van de Krol, R. (2012). *Creating Oxygen Vacancies as a Novel Strategy To Form Tetrahedrally Coordinated Ti⁴⁺ in Fe/TiO₂ Nanoparticles*. *Journal of Physical Chemistry C*, 116, 7219-7226.
- Wu, Z., Sheng, Z., Liu, Y., Wang, H., & Mo, J. (2011). *Deactivation mechanism of PtO_x/TiO₂ photocatalyst towards the oxidation of NO in gas phase*. *Journal of Hazardous Materials*, 185, 1053-1058.
- Wu, Z., Sheng, Z., Liu, Y., Wang, H., Tang, N., & Wang, J. (2009). *Characterization and activity of Pd-modified TiO₂ catalysts for photocatalytic oxidation of NO in gas phase*. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2-3), 542-548.
- Wu, Z., Sheng, Z., Wang, H., & Liu, Y. (2009). *Relationship between Pd oxidation states on TiO₂ and the photocatalytic oxidation behaviors of nitric oxide*. *Chemosphere*, 77, 264–268.
- Yang, C., Zhang, Q., Li, J., Gao, R., Li, Z., & Huang, W. (2016). *Catalytic activity and crystal structure modification of Pd/γ-Al₂O₃–TiO₂ catalysts with different Al₂O₃ contents*. *Journal of Energy Chemistry*.
- Yu, J., Hai, Y., & Cheng, B. (2011). *Enhanced Photocatalytic H₂-Production Activity of TiO₂ by Ni(OH)₂ Cluster Modification*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 4953–4958.
- Zanella, R., Giorgio, S., Shin, C.-H., Henry, C. R., & Louis, C. (2004). *Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO₂ prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea*. *Journal of Catalysis*, 222(2), 357-367.

- Zhang, J., Huang, Y., & Chen, X. (2008). *Selective catalytic oxidation of NO over iron and manganese oxides supported on mesoporous silica*. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 17, 273-277.
- Zhang, M., Li, C., Qu, L., Fu, M., Zeng, G., Fan, C., & Zhan, F. (2014). *Catalytic oxidation of NO with O₂ over FeMnO_x/TiO₂: Effect of iron and manganese oxides loading sequences and the catalytic mechanism study*. *Applied Surface Science*, 300, 58-65.
- Zhang, Z., Mestl, G., Knözinger, H., & Sachtler, W. (1992). *Effects of calcination program and rehydration on palladium dispersion in zeolites NaY and 5A*. *Applied Catalysis A: General*, 89(2), 155-168.
- Zhou, W., Guan, Y., Wang, D., Zhang, X., Liu, D., Jiang, H., & Chen, S. (2014). *PdO/TiO₂ and Pd/TiO₂ heterostructured nanobelts with enhanced photocatalytic activity*. *Chemical Asian Journal*, 9(6), 1648-1654.
- Zhu, J., Chen, F., Zhang, J., Chen, H., & Anpo, M. (2006). *Fe³⁺-TiO₂ photocatalysts prepared by combining sol-gel method with hydrothermal treatment and their characterization*. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 180, 196-204.
- Zhu, X., Cheng, B., Yu, J., & Ho, W. (2016). *Halogen poisoning effect of Pt-TiO₂ for formaldehyde catalytic oxidation performance at room temperature*. *Applied Surface Science*, 364, 808-814.

Capítulo 5

Incorporación de fotocatalizadores comerciales a diferentes materiales para la oxidación de NO_x

CAPÍTULO 5: INCORPORACIÓN DE FOTOCATALIZADORES COMERCIALES A DIFERENTES MATERIALES PARA LA OXIDACIÓN DE NO_x

5.1 INTRODUCCIÓN

La necesidad de dar el salto desde la fase de investigación hasta la aplicabilidad de la fotocatalisis es uno de los principales retos que ha mostrado este grupo de técnicas avanzadas de oxidación. Por ejemplo, para la descontaminación del aire es muy importante poder introducir el fotocatalizador en diferentes materiales para su posible aplicación. Por ello, en el *Capítulo 5* de esta *Tesis Doctoral* se van a realizar estudios sobre la incorporación del mismo a diferentes materiales y/o soportes.

Con el crecimiento de la población han surgido nuevos problemas como las altas emisiones de contaminantes provenientes de la combustión de combustibles fósiles. Estos agentes nocivos no sólo provocan daños a la salud o al medio ambiente, sino que también disminuyen la durabilidad de las estructuras de hormigón mediante la acidificación y degradación, aumentando los costes de mantenimiento y rehabilitación. Actualmente se buscan nuevos métodos para aprovechar la energía solar que llega a la superficie terrestre para usos útiles de cualquier sector. Por ello se replantea el uso de la radiación con fines medioambientales y se estudian tecnologías fotoquímicas que permitan disminuir el impacto de estos contaminantes.

Se sabe que, para reducir la contaminación del aire urbano, las ciudades pueden optar tanto por medidas pasivas, orientadas a no incrementar los niveles de contaminación existentes y monitorizados, como por medidas activas, dirigidas a reducir la contaminación una vez ya producida. La utilización de productos fotocatalíticos es una de las pocas medidas activas que consigue paliar los daños originados por estos contaminantes reduciendo su concentración ambiental (*Faraldos, 2012; Chen & Chu, 2011; Maggos, Bartzis, Liakou, & Gobin, 2007*). La incorporación de fotocatalizadores a diferentes materiales de construcción se inició desde principios de 1990 en Japón (*Chen & Poon, 2009*), expandiéndose al resto del mundo, con mayor intensidad, en la última década (*Lisbona García, 2016*). La versatilidad de TiO₂ con estos materiales, que puede servir tanto como materiales fotocatalíticos como materiales estructurales, ha facilitado su aplicación en materiales de construcción de exteriores y de interiores, tales como mortero de cemento, azulejos exteriores, adoquines, vidrio y telas de PVC (*Faraldos,*

2012). Cabe destacar que las tecnologías fotocatalíticas pueden resultar también muy útiles para la degradación de contaminantes en ambientes de interior, ya que en el mundo industrializado las personas pasan prolongados periodos en ambientes cerrados (oficinas, industrias, comercios, viviendas, etc.). En la *Tabla 5.1* se muestra una clasificación de materiales de construcción con TiO₂ existentes.

Tabla 5.1: Clasificación de materiales de construcción con TiO₂ (Chen & Poon, 2009).

Categoría	Productos	Función
Materiales de construcción exteriores	Morteros, hormigones, azulejos, vidrio, tiendas de campaña, láminas de plástico, paneles.	Auto-limpieza Limpieza del aire Auto-limpieza
Materiales de construcción interiores	Pinturas, revestimientos, azulejos, papel de pared, persianas de ventanas.	Auto-limpieza Antibacteriano Limpieza del aire
Materiales de construcción en calles	Paredes insonorizadas, paredes del túnel, bloques de carreteras, pavimentos de hormigón y morteros.	Auto-limpieza Limpieza del aire

Las ventajas de la incorporación del TiO₂ en los materiales de construcción han atraído muchos intereses industriales. Por ejemplo, en 2003, la venta de materiales de construcción fotocatalíticos representó el 60% de todas las ventas en este mercado (*Fujishima & Zhang, 2006*). En la *Figura 5.1* se muestra el mercado de productos o materiales fotocatalíticos correspondiente al año 2008 en Japón según su aplicación. Según se observa, los materiales de construcción exteriores constituyen más de la mitad del mercado de materiales fotocatalíticos. Estos incluyen productos de auto-limpieza, tales como azulejos, vidrios de ventana, tejidos de exterior, pinturas, materiales de construcción diversos y vallas publicitarias.

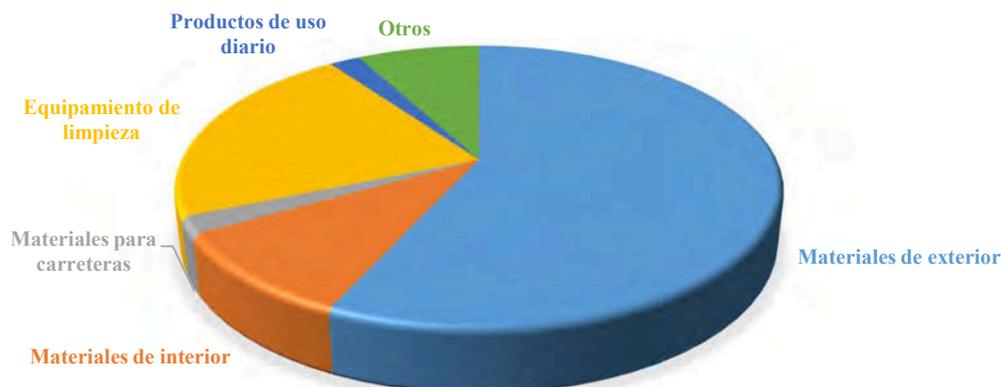


Figura 5.1: Mercado de productos fotocatalíticos. (Photocatalysis Industry Association of Japan 2008)

Algunas de las ventajas más importantes de estos materiales, desde el punto de vista medioambiental, son (Faraldos, 2012):

- Reducen las concentraciones de NO_x que emite el tráfico rodado de las ciudades y las de COVs.
- Disminuyen de “Efecto Albedo”, especialmente en el caso de los pavimentos bituminosos, pues una vez aplicado, el producto sobre dicho soporte, su tonalidad se vuelve más clara, disminuyendo la capacidad de calentamiento del firme y, por ende, de las ciudades.
- Reducen la capacidad de adherencia de partículas extrañas, polvo o impurezas sobre las superficies donde se aplican estos productos, de manera que su limpieza y, por tanto, su estética, es más duradera que con un producto convencional.
- Poseen la capacidad de reducción de olores, debido a la resistencia a la adherencia de partículas o sustancias orgánicas sobre las superficies de aplicación de estos productos.

Aunque el efecto de descontaminación fotocatalítica en los materiales de construcción es evidente, existen problemas no resueltos cuando se utilizan estos materiales en aplicaciones reales (Bygott, J.E., J.L., & R., 2007). Actualmente ya existen algunas empresas que comercializan cementos y otros materiales de construcción fotocatalíticos para su aplicación en fachadas, calles, aceras, cubiertas, etc., existiendo múltiples ejemplos de su aplicación en Europa y Japón (Chen & Poon, 2009). A pesar de que ya se comercializan materiales fotocatalíticos, muchos no se muestran como un

producto competitivo y exitoso, por lo que es necesario sintetizar nuevos materiales fotocatalíticos y diseñar estrategias o métodos de incorporación de los mismos a los conglomerantes y a los aglutinantes y aditivos que constituyen la base de estos materiales.

Por tanto, el objetivo de este *Capítulo 5* es introducir fotocatalizadores comerciales adecuados según las condiciones requeridas e incorporarlo a probetas de mortero, así como a espumas de alúminas, las cuales pueden funcionar como filtros. Además de ello, se probará la combinación de carbón activado (CA) con TiO_2 como posible aplicación industrial.

5.2 OBJETIVOS

Los objetivos principales de este *Capítulo 5* son:

- Estudiar la eficiencia del proceso de eliminación de NO_x con la combinación de CA y TiO_2 .
- Incorporar un fotocatalizador comercial a soportes porosos para que puedan funcionar como filtros para la oxidación de NO_x .
- Evaluar la oxidación de NO_x conseguida con estos soportes porosos- TiO_2 .
- Introducir un fotocatalizador a probetas de mortero en masa.
- Caracterizar las probetas de mortero- TiO_2 a través de ensayos mecánicos y químico-físicos.
- Determinar la eficiencia fotocatalítica de las probetas de mortero cuando se introducen en masa.
- Estudiar posibles formas de incorporación del fotocatalizador a los morteros para obtener una mayor eficiencia fotocatalítica.
- Comparar la eficiencia de los materiales estudiados con P25 y Kronos (mejor fotocatalizador comercial escogido en esta *Tesis Doctoral*) con radiación UV-Vis y Vis.

5.3 METODOLOGIA

5.3.1 Preparación de los catalizadores modificados con carbón activo y sus depósitos

Los catalizadores modificados con CA se han obtenido a partir de diferentes mezclas de CA y fotocatalizador (P25). A partir de la homogeneización de la mezcla, se han realizado las suspensiones para posteriormente, ser depositadas según el método de deposición descrito en la *Sección 3.2.2* del *Capítulo 3*. En todos los casos, los depósitos han sido de $1.16 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, siendo las suspensiones de $14 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ en metanol.

El carbón elegido para estos estudios es un CA comercial (CABOT NORIT SA-2) que se comercializa con la especificidad de ser altamente válido para la adsorción de NO_x. En la *Tabla 5.2* se muestran algunas características generales aportadas por el fabricante de este material.

Tabla 5.2: Características generales de CABOT NORIT SA-2.

Características	Valor numérico	Unidades
Área superficial	950	$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
Adsorción en azul de metileno	15	$\text{g}\cdot 100\text{g}^{-1}$
Densidad aparente	460	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
Tamaño de partícula D₁₀	3	μm
Tamaño de partícula D₅₀	20	μm
Tamaño de partícula D₉₀	135	μm
pH	Alcalino	-
Impurezas	10	% en masa
Humedad	2	% en masa

5.3.2 Elaboración de probetas de mortero incorporando el fotocatalizador

Las probetas de mortero elaboradas en esta *Tesis Doctoral* se han realizado siguiendo la norma UNE-EN 196-1. Estas tienen unas dimensiones de 160 x 40 x 40 mm. Los morteros se han elaborado a partir de la mezcla de cemento, arena y agua. La arena utilizada es la arena normalizada CEN EN196-1 suministrada por el Instituto Eduardo Torroja. El cemento utilizado corresponde al CEM I 52.5R gris y blanco suministrado por CEISA (Cementos Especiales de las Islas S.A.).

5.3.2.1 Incorporación en masa

Los blancos de las probetas están compuestos de una parte de masa de cemento, tres partes en masa de arena normalizada y media parte de agua (relación agua/cemento = 0.5). Para la incorporación del fotocatalizador, P25, un porcentaje de la masa del cemento ha sido sustituido por el fotocatalizador (5 y 10% en peso). En la *Tabla 5.3* se muestra la composición de las diferentes probetas elaboradas.

Tabla 5.3: Composición de las probetas elaboradas.

Composición (gramos)	G-0	G-5	G-10	B-0	B-5	B-10
Arena	1350	1350	1350	1350	1350	1350
Cemento	450	427.5	405	450	427.5	405
Agua	225	225	225	225	225	225
TiO₂	0	22.5	45	0	22.5	45

Concretamente, la elaboración de las probetas se ha ejecutado según el procedimiento siguiente:

1. Se mezcla el cemento con el fotocatalizador manualmente y se introduce en la amasadora.
2. Se añade el agua a la mezcla y se inicia el proceso de amasado.
3. Seguidamente, se añade la arena y se amasa la mezcla durante 1 minuto.
4. Tras la mezcla, se coloca en los moldes para su compactación en una compactadora.
5. Manualmente se alisan las probetas con una espátula y se retira el material sobrante.
6. Se conservan en cámara húmeda (aproximadamente al 100%) durante 28 días, desmoldándose a las 24 horas de su elaboración.

Pasados los 28 días, las probetas se exponen a condiciones ambientales en la azotea del edificio hasta su posterior análisis. En la *Figura 5.2* se muestran unas imágenes correspondientes a la elaboración de las mismas.

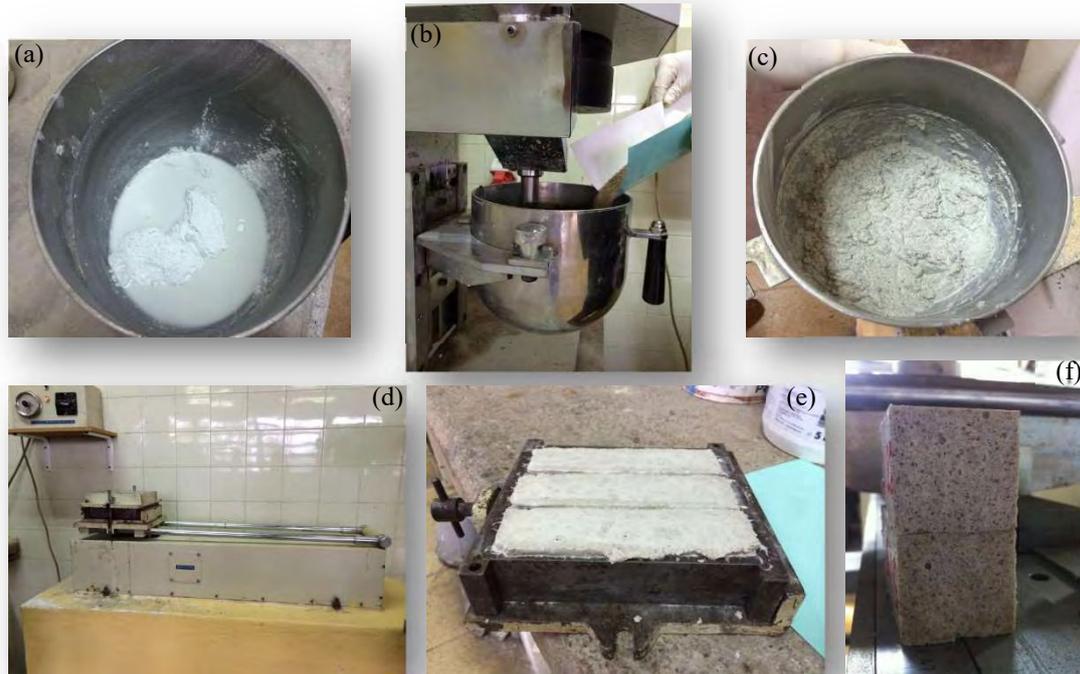


Figura 5.2: Esquema de la elaboración de probetas de mortero.

5.3.2.2 Incorporación en capa

Para las probetas en capa se han empleado dos cementos distintos, uno de ellos incorporando el fotocatalizador. La parte principal de las probetas se ha elaborado con CEMI gris 52.5R siguiendo las normas de elaboración de un mortero básico. Para la formación de la capa se han elaborado diferentes amasadas con las condiciones que se recogen en la *Tabla 5.4* incorporando el fotocatalizador en distintas proporciones. El mortero gris ocupa el 75% del volumen del total de la probeta mientras que el mortero blanco ocupa el 25% restante (una capa final de 1 cm aproximadamente). Ha variado la proporción de agua en las capas según ha aumentado la cantidad de TiO₂ para tener una misma trabajabilidad.

Tabla 5.4: Condiciones de elaboración de la capa superior de las probetas en capa.

Probetas		Arena (g)	Agua (g)	Cemento (g)	Catalizador (g)
Con arena	10% P25	450	120	135	15
	25% P25	450	154	112.5	37.5
	50% P25	450	195	75	75
Sin arena	10% P25	-	115	135	15
	25% P25	-	112	112.5	37.5
	50% P25	-	245	75	75

5.3.3 Preparación de los depósitos de soportes porosos

Otro de los soportes utilizados en esta *Tesis Doctoral* han sido soportes porosos. Estos podrían ser aplicados como filtros a la hora de eliminar NO_x en algunas de las posibles aplicaciones de estos materiales a escala industrial. Se han estudiado diferentes soportes porosos de la marca comercial Lanik Foam Ceramic. Se han empleado espumas con dos porosidades diferentes, específicamente, de 10 y 20 poros por pulgada (ppi). Se han analizado tres tipos de materiales porosos (*Figura 5.3*): espumas de alúmina Vukopor A, espumas de grafito Vukopor LD y espumas de carburo de silicio Vukopor S. Algunas de las especificaciones técnicas de estas espumas se recogen en la *Tabla 5.5*.

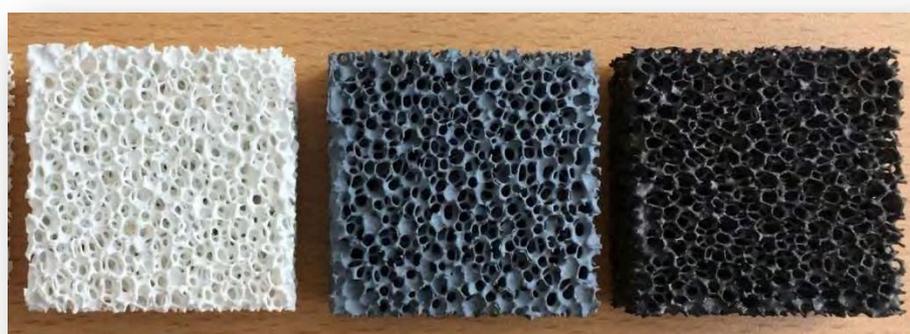


Figura 5.3: Soportes porosos empleados: alúmina, grafito y SiC (de izq. a derecha).

Tabla 5.5: Especificaciones técnicas de las espumas de alúmina.

Características	Espumas de alúmina	Espumas de grafito	Espumas de SiC
Composición	Al ₂ O ₃ (85%), SiO ₂ (14.5%), MgO (0.5%)	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , grafito	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , SiC
Dimensiones	50 x 50 x 20 mm	50 x 50 x 20 mm	50 x 50 x 20 mm
Temperatura máxima de aplicación	1350 °C	850 °C	1480 °C
Color	Blanco	Gris oscuro	Gris
Porosidad	10, 20 ppi	20 ppi	20 ppi
Morfología	Cuadrada	Cuadrada	Cuadrada

Para la incorporación del fotocatalizador a estos soportes se ha empleado el mismo procedimiento de deposición que para las placas de vidrio borosilicato, el cual ha sido descrito en la *Sección 3.2.2 del Capítulo 3*. Las suspensiones han sido de 14 g·L⁻¹ de TiO₂ en metanol. El aspecto de las espumas tras la deposición es la que se muestra en la *Figura 5.4*.

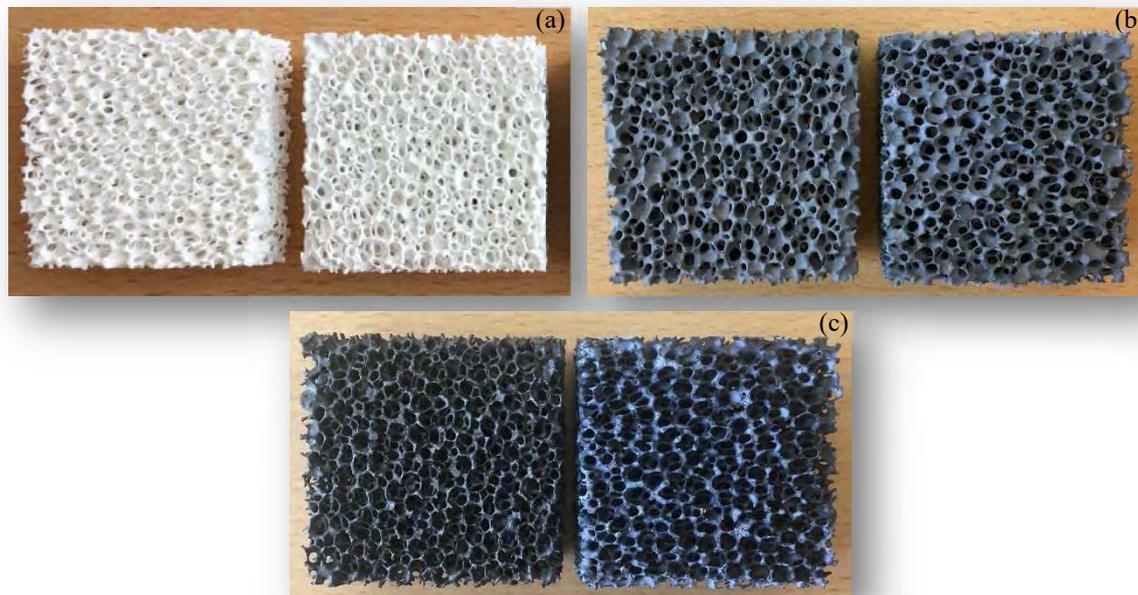


Figura 5.4: Soportes porosos lavados (izq) y depositados (der): alúmina (a), grafito (b) y SiC (c).

5.3.4 Ensayos de fotoactividad

Los ensayos de fotoactividad se han realizado siguiendo el mismo procedimiento que se detalla en la *Sección 3.2.4 del Capítulo 3*, modificando para las probetas de mortero y las espumas de alúmina, los reactores empleados. En la *Figura 5.5* se muestran los reactores correspondientes a las probetas y a las espumas de alúmina, ambos diseñados y fabricados para el trabajo de esta *Tesis Doctoral*. En ambos casos se muestra un esquema sencillo del reactor con la dirección del flujo.

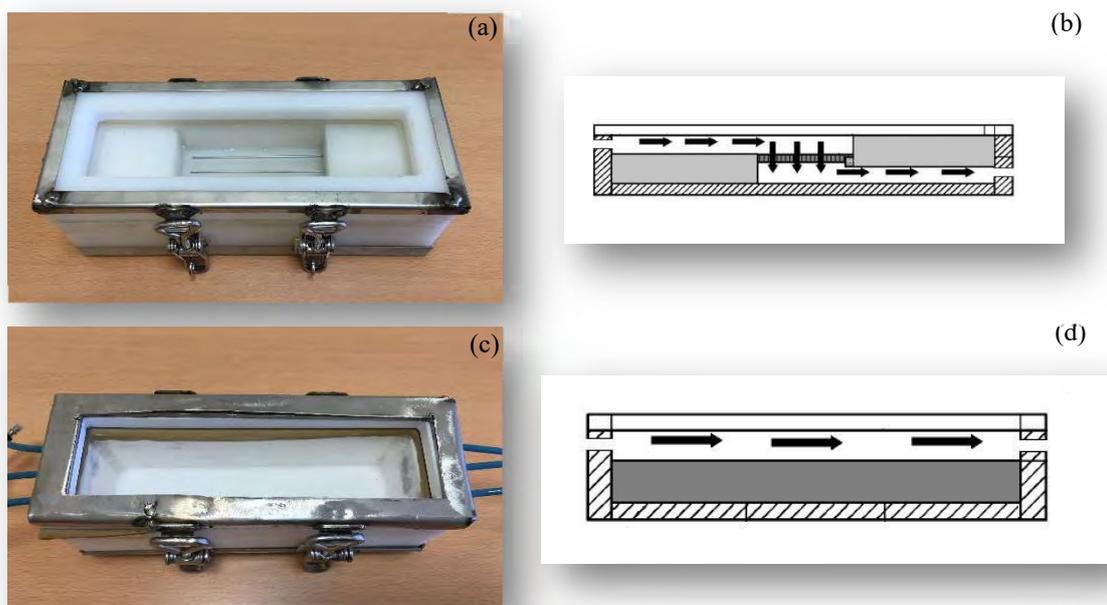


Figura 5.5: (a) Reactor para depósitos de espumas de alúmina, (b) Dirección de flujo del reactor de espumas de alúminas, (c) Reactor para probetas de mortero y (d) Dirección de flujo del reactor para probetas de mortero.

Las características principales de los diferentes reactores son las que se recogen en la *Tabla 5.6*. Las características de los reactores son similares, variando ligeramente el volumen efectivo debido al soporte y con ello, el tiempo de residencia, estando en los dos reactores entre 1 y 2 segundos.

En todos los ensayos, el flujo de gas ha sido de $1.2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, la concentración de NO entrada $670 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ y el tiempo de radiación de 5 horas.

Tabla 5.6: Características de los reactores utilizados.

Características	Reactor para espumas de alúminas	Reactor para probetas de mortero
Dimensiones de la muestra (cm)	5 x 5 x 2	16 x 4 x 4
Volumen efectivo del gas (L)	$38.75 \cdot 10^{-3}$	$32 \cdot 10^{-3}$
Tiempo de residencia (segundos)	1.94	1.60
Régimen del gas	Turbulento	Turbulento

5.3.5 Caracterización de los diferentes materiales

5.3.5.1 Carbón activado

La caracterización correspondiente a las mezclas de CA ha sido determinar su área superficial y la distribución de tamaño de poro. Las medidas se han realizado según se describe en la *Sección 3.3.5.1 del Capítulo 3*.

5.3.5.2 Espumas de alúmina

Las espumas de alúmina no han sido sometidas a una caracterización específica. La masa de fotocatalizador depositada se ha determinado por diferencia de pesada.

5.3.5.3 Probetas de mortero

Las probetas de mortero se han sometido tanto a caracterización mecánica como química, ya que se tienen que certificar las propiedades mecánicas de los materiales tras la incorporación de un aditivo nuevo (en este caso, el fotocatalizador) y estudiar las propiedades química de los mismos.

5.3.5.3.1 *Caracterización mecánica*

La caracterización mecánica se ha realizado siguiendo las normas de construcción correspondientes, enumerándose a continuación cada uno de los ensayos realizados.

- Ensayo de consistencia

Se han realizado ensayos de consistencia al mortero fresco (recién elaborado). La mesa de sacudidas utilizada para la determinación de la consistencia (*Figura 5.6*) se ajusta a las prescripciones establecidas en la norma UNE EN 196-1:2005 (*UNE-EN 1015-*

3:2000, 2000). La consistencia de un mortero es necesario determinarla porque define la manejabilidad o trabajabilidad del mismo (AFAM, 2003). La consistencia adecuada se consigue en obra mediante la adición de cierta cantidad de agua que varía en función de la granulometría del mortero, cantidad de finos, empleo de aditivos, absorción de agua de la base sobre la que se aplica, así como de las condiciones ambientales, gusto de los operarios que lo utilizan, etc (AFAM, 2003). En este caso, al añadirle el fotocatalizador, es necesario determinar la trabajabilidad tras dicha incorporación.



Figura 5.6: (a) Mesa de sacudidas utilizada y (b) Ejemplo de ensayo de consistencia para CEMI 52.5R blanco con 5% P25.

De forma esquemática, el procedimiento a seguir es:

1. Se colocar el molde en el centro de la mesa de sacudidas.
2. Se rellena el molde con la pasta de mortero recién amasada con una espátula.

El llenado debe ser:

- Etapa 1: Se rellena, aproximadamente, la mitad del molde. Inmediatamente después, con la ayuda de un pisón, se golpea suavemente 3 veces la pasta de mortero de forma constante.
- Etapa 2: Se rellena el molde por completo y se golpea 3 veces con la ayuda del pisón.

3. Se acciona la manivela de la mesa de sacudidas y se aplican 15 giros con ritmo constante y a una velocidad media de una vuelta por segundo.

4. Se retira verticalmente el molde y se mide cuánto ha bajado la parte superior del mortero en relación al molde inicial.

○ Inicio y fin de fraguado

Los ensayos de fraguado se han realizado al mortero fresco (recién elaborado). En la *Figura 5.7* se muestra el aparato de Vicat utilizado para el mismo, siguiendo las instrucciones de la norma UNE-EN-196-3 y ajustándose a las prescripciones establecidas en la norma UNE EN 196-1:2005 (*UNE-EN 196-3:2005, 2005*).

De forma breve, el procedimiento es el siguiente:

1. Se pesan 500 gramos del cemento y una cantidad de agua determinada (previamente elegida según experiencia).
2. Se mezclan de forma manual y tras quedar una pasta manejable, se introduce en el molde.
3. Se sumerge el molde con la pasta de cemento en agua durante un tiempo determinado.
4. Se coloca el molde en el aparato de Vicat y se determina el inicio de fraguado. Este comienza cuando la distancia entre la aguja y la placa base sea de 6+3 mm con una aproximación de 5 minutos.
5. Se sumerge el molde y la placa base en el contenedor con agua mientras no se están haciendo las medidas.
6. Se realiza el ensayo de penetración durante intervalos de tiempo de 30 minutos, aproximadamente. Para ello, se invierte el molde sobre la placa base del aparato, de modo que los ensayos de final de fraguado se efectúan sobre la cara de la probeta que originalmente está en contacto con la placa base.
7. El fin de fraguado se produce cuando la penetración de la aguja es sólo de 0.5 mm.
8. Se anota el tiempo transcurrido entre el tiempo cero y el del final de fraguado, determinándose por diferencia el tiempo de fraguado de la muestra.



Figura 5.7: Esquema visual de la determinación del tiempo de fraguado: (a) Mezcla de cemento y agua, (b) Amasada de la mezcla, (c) Molde con cemento fresco a analizar, (d) Aparato de Vicat.

○ Ensayos a flexo-tracción

Se han realizado ensayos de resistencia a flexión en las muestras a 2, 7, 28, 90, 200 y 365 días. El equipo de ensayo para la determinación de la resistencia a flexión (Figura 5.8) se ajusta a las prescripciones establecidas en la norma UNE EN 1015-11 (UNE-EN-1015-11, 2007). Para la realización del ensayo se utiliza el método de carga de los tres puntos; se coloca el prisma en la máquina de ensayo, con una cara lateral sobre los rodillos soporte y con su eje longitudinal normal a los soportes. Se aplica la carga verticalmente mediante los rodillos de carga sobre la cara lateral opuesta del prisma y se incrementa uniformemente hasta la rotura.



Figura 5.8: Equipo de flexo-tracción utilizado.

○ Ensayos a compresión

Se han realizado ensayos de resistencia a compresión a partir de los bloques obtenidos de la rotura a flexión de las muestras a 2, 7, 28, 90, 200 y 365 días. El equipo de ensayo para la determinación de la resistencia a compresión (*Figura 5.9*) se ajusta a las prescripciones establecidas en la norma UNE EN 1015-11 (*UNE-EN-1015-11, 2007*). Para la realización del ensayo se centra cada bloque lateralmente y longitudinalmente con relación a los platos de la máquina. Se aumenta la carga uniformemente hasta la rotura.



Figura 5.9: Equipo de compresión empleado.

5.3.5.3.2 Caracterización químico-física

La caracterización químico-física realizada a las probetas es la que se enumera seguidamente:

- DRX

La caracterización estructural de las probetas de mortero con P25 se ha determinado por DRX. Para obtener los difractogramas de rayos X se ha utilizado un equipo PANalytical X'Pert con radiación de cobre (1.54 \AA , 45 kV, 40 mA) y detector X'Celerator, midiendo durante 60 segundos por paso en un rango de 5 a 80° , con un tamaño de paso de 0.02° . Estas muestras se analizaron en el Servicio General de Apoyo a la Investigación (SEGAI) de la Universidad de La Laguna.

- Análisis térmicos

Para la determinación del porcentaje de hidratación y de portlandita de las probetas se ha realizado un análisis térmico diferencial y termogravimétrico. Las muestras de mortero fueron analizadas en el Instituto de Cerámica y Vidrio de Madrid, utilizando el equipo Netzsch STA 409/C (N_2 a $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) (Figura 5.10).



Figura 5.10: Equipo de análisis térmicos utilizado.

- Porosimetría de mercurio

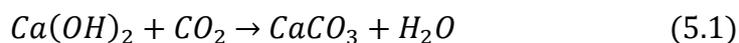
La distribución de tamaño de poros se ha obtenido por porosimetría de mercurio, utilizando el equipo MIP, Poremaster, Quantachrome Corp., USA. Se extrajeron cilindros de las probetas con una broca de diamante de 12 mm de diámetro, se lavaron con

isopropanol y se secaron durante 2 días en una estufa a 105°C. Posteriormente, fueron analizadas en el Instituto de Cerámica y Vidrio de Madrid.

○ Carbonatación

La alta alcalinidad del cemento es debida principalmente al hidróxido cálcico (portlandita) que se forma durante la hidratación de sus compuestos anhidros del cemento, y a los hidróxidos de sodio y potasio presentes (*Mingarro Martín, 1996*). Estas sustancias sitúan el pH de la fase acuosa contenida en los poros en valores entre 6 y 14, en el extremo más alcalino de la escala de pH. El descenso de la alcalinidad se produce principalmente por reacción de los compuestos de carácter básico, hidróxidos de sodio, potasio y calcio, de la fase acuosa del cemento, con los componentes ácidos de la atmósfera, el dióxido de carbono y azufre, para formar carbonatos, sulfatos y agua. El componente ácido más abundante es el CO₂, por lo que a este proceso de descenso de la alcalinidad se le llama genéricamente ‘carbonatación’. Los principales factores que afectan a la carbonatación son la porosidad, el tipo y la cantidad de cemento, el nivel de compactación, el tipo y el tiempo de curado, la relación agua/cemento, y las condiciones ambientales (*Climent Llorca, Garcés Terradillos, & Zornoza Gómez, 2008*). Es importante la determinación de la misma por si la presencia del fotocatalizador acelera el proceso, siendo un inconveniente para su incorporación como aditivo. Es de mayor relevancia en el hormigón, pero se ha determinado para asegurar la posibilidad de utilización en este material también.

Se ha determinado la carbonatación de las probetas con una disolución de fenolftaleína al 1% en etanol. Se ha empleado este indicador porque es de tipo básico, por lo que a pHs mayores de 7, toma una coloración rosa (*Alejandro Sánchez, 2002*). Teniendo en cuenta que en la reacción de carbonatación (*Ecuación 5.1*), la portlandita se transforma en carbonato cálcico con la acción del CO₂, los productos de esta reacción no darían color al contacto con el indicador (*Gómez-Villalba, López-Arce, Álvarez De Buergo, & Fort, 2010*).



5.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.4.1 Estudio de la combinación de carbón activado con TiO₂

La combinación de CA con la fotocatalisis heterogénea es una de las líneas de investigación abiertas para la mejora del proceso de descontaminación de aire y/o agua (Rodríguez-Reinoso & Silvestre-Albero, 2016; Agrios & Pichat, 2005). El CA podría funcionar como adsorbente para la eliminación de las moléculas de NO y NO₂ a temperaturas inferiores a 150°C (Zhang, Rabiei, Bagreev, Zhuang, & Rasouli, 2008; Zeng, y otros, 2012). Sin embargo, la descripción del proceso, así como los factores que lo controlan no han sido ampliamente aceptados por la comunidad científica.

Actualmente hay numerosas publicaciones que hacen referencia a la eliminación de NO por la combinación de TiO₂/CA. Ao et al. (Ao & Lee, 2003; Ao, Lee, Mak, & Chan, 2003) inmovilizaron P25 en fibra de CA, determinando la influencia de la humedad, el tiempo de residencia y la presencia de COVs en la eliminación de NO_x. La combinación de TiO₂/CA incrementó la eliminación del compuesto con la reducción del tiempo de residencia y el aumento de humedad. Esto es debido a la alta capacidad de adsorción del CA. En cuanto a la influencia de COVs, la presencia de NO promovió la fotodegradación de estos compuestos bajo condiciones de baja y alta humedad. La fotooxidación global de NO y COVs disminuyó de forma aguda con el aumento de la humedad. Además, demostró que el NO₂ podía reaccionar con los COVs reduciendo su concentración. Kaneko (Kaneko, 1987) propuso que la adsorción de NO sobre CA es un proceso donde los microporos son llenados con las moléculas de NO adsorbidas. Por su parte, Teng et al (Teng & Suuberg, 1993) han publicado que la adsorción de NO implica la dimerización del NO para convertirse en N₂ y óxidos superficiales. Otro grupo ligeramente mayor de autores, declara que las moléculas de NO son oxidadas a NO₂ en la superficie del CA y que son estas moléculas, las especies adsorbidas (Zhang, Rabiei, Bagreev, Zhuang, & Rasouli, 2008; Klose & Rincón, 2007; Stanmore, Tschamber, & Brilhac, 2008). En la mayoría de los estudios se ha demostrado que la presencia de O₂ es importante para la adsorción de NO (Zeng, y otros, 2012; Klose & Rincón, 2007). Sin embargo, no se ha dilucidado de forma clara cómo es la participación del O₂ en el proceso, ya sea en forma de oxígenos superficiales, oxígenos moleculares adsorbidos o quimiadsorbidos (en estado disociativo porque no reacciona con el CA) (Zhang, Rabiei, Bagreev, Zhuang, & Rasouli, 2008). Tampoco se ha determinado claramente la dependencia de la adsorción de NO según el tipo de carbón, el área superficial y el volumen de poro del mismo (Zhang,

Rabiei, Bagreev, Zhuang, & Rasouli, 2008). Por otro lado, se ha estudiado la adsorción de NO con otros compuestos, mostrándose que, en la mayoría de los casos, el proceso se ralentiza con la presencia de otras especies contaminantes (Knoblauch, Richter, & Jüntgen, 1981; Li, Guo, Zhu, & Ding, 2016).

Actualmente se comercializan algunos carbones especializados para la eliminación de estas moléculas, como el caso del CA utilizado en esta *Tesis Doctoral*, CABOT NORIT SA-2. Éste presenta un área superficial de 601.99 m²·g⁻¹ y la distribución de tamaño de poro (Figura 5.11) indica que presenta un diámetro de poro más probable de 3.88 nm y una porosidad de 0.394 cm³·g⁻¹. Es necesario destacar que hay una diferencia importante en el área superficial medida y la aportada por el fabricante, alrededor de 350 m²·g⁻¹. Probablemente esté asociada con el adsorbato de medida, siendo el nitrógeno el empleado en esta *Tesis Doctoral*. Habiualmente la determinación de la superficie específica de CA se realiza con otros gases.

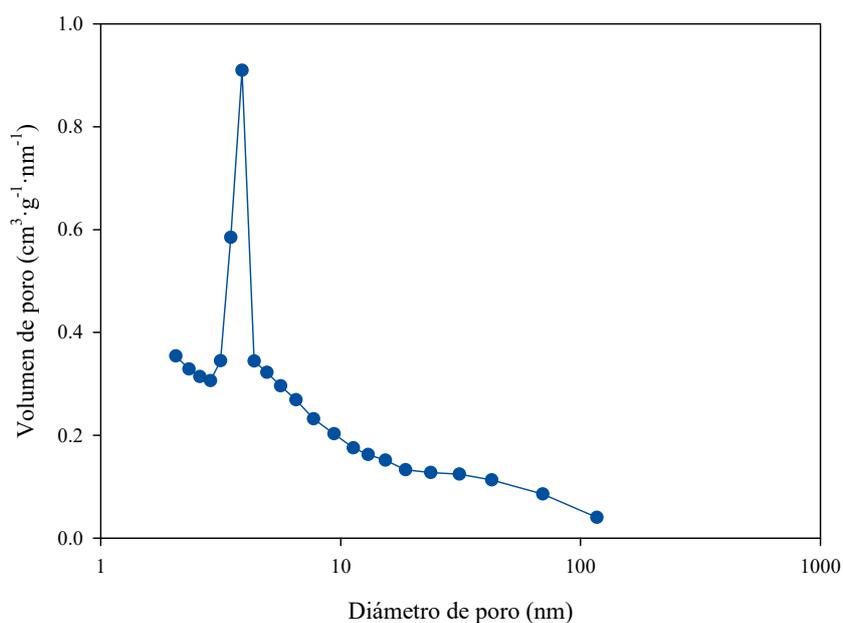


Figura 5.11: Distribución de tamaño de poros del CA.

Sabiendo que el CA podría aplicarse para la ejecución de un proceso de adsorción para la eliminación de NO_x, se comprobó la capacidad de éste para eliminar el NO dentro del sistema de ensayo utilizado a lo largo de esta *Tesis Doctoral*. A pesar de que el carbón es un material pulverulento con un tamaño granular bastante bajo, no se han obtenido suspensiones estables para su depósito por dip-coating sobre las placas de borosilicato.

Por ello, se ha optado por depositarlo sobre unas tiras de doble cara adhesiva que se han adherido a las placas de borosilicato, homogeneizando el contenido de CA y retirando el material sobrante.

Los ensayos de adsorción se han realizado en ausencia de humedad y en presencia de la misma, determinando la influencia de la misma en el proceso de adsorción para los NO_x , según se presenta en la *Figura 5.12*. Se observa que, en el período de oscuridad, inicialmente se produce una importante adsorción, mucho mayor en el caso de 0% HR que en el caso de 65% HR. Esto es debido a la competencia entre las moléculas de agua y las moléculas de NO por adsorberse en la superficie del CA (*Klose & Rincón, 2007; Li, Guo, Zhu, & Ding, 2016*). Esta adsorción es mucho mayor a la observada en el *Capítulo 3* atribuida al desplazamiento del aire dentro del reactor. En ausencia de humedad, el flujo de NO va ascendiendo paulatinamente tratando de alcanzar el valor inicial de concentración de NO y, por tanto, saturando todos los centros de adsorción de la superficie del CA. El encendido de la lámpara no provoca ningún descenso de la concentración, sino que la concentración de NO sigue ascendiendo en su tendencia por alcanzar el valor inicial. En presencia de humedad, en el período de oscuridad, la concentración de NO se recupera rápidamente y oscila en torno al valor inicial. El encendido de la lámpara provoca una mayor estabilización del flujo de NO en un valor próximo a la concentración inicial. En definitiva, tal y como ya han publicado otros autores (*Klose & Rincón, 2007*), la adsorción de NO en presencia de humedad es mucho más baja y el CA, en ningún caso, presenta actividad fotocatalítica sobre el NO.

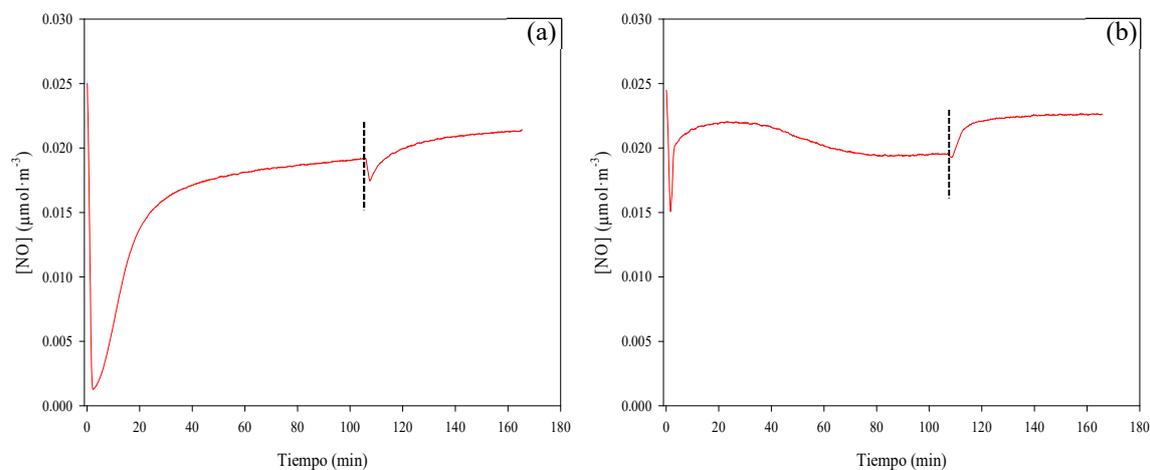


Figura 5.12: Evolución de NO en un proceso de adsorción con CA: (a) 0% HR ($1.6 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de masa) y (b) 65 % HR ($1.3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ de masa) Nota: la línea puntuada indica el momento de encendido de la lámpara.

Teniendo en cuenta que la presencia de humedad perturba la eficiencia del proceso y para proceder a una elección adecuada en la combinación de CA-fotocatalizador, los ensayos se han realizado en ausencia de humedad. En la *Figura 5.13* se muestra la evolución de las especies de NO y NO_2 en el proceso de fotocátalisis, incluyendo las etapas de adsorción e iluminación. Además, en la *Tabla 5.7* se muestra la cantidad de NO adsorbido para cada caso de estudio. En la *Figura 5.13* se observa que, en la etapa de adsorción, la combinación de P25 con CA aumenta la cantidad de NO adsorbido cuanto mayor es la cantidad de CA en el depósito. Esto se confirma con los resultados mostrados en la *Tabla 5.7*, siendo la cantidad de NO adsorbida mayor para el caso de P25+50%CA, no habiendo diferencias notables entre P25+10%CA y P25+25%CA. En todos los casos, el CA se satura prácticamente por completo en los primeros 30 minutos. En la etapa de iluminación, tal y como se muestra en la *Tabla 5.8*, el porcentaje de NO eliminado es prácticamente similar en todos los casos, mostrando una ligera disminución para P25+10%CA, pero superior a 85% en todos los casos. Las diferencias se observan para la generación de NO_2 , donde es nula para P25+25%CA y P25+50%CA, pero mayor del 40% para P25+10%CA. Esto determina que P25+25%CA y P25+50%CA tienen un comportamiento similar en la etapa de iluminación, por lo que se escogerá como mejor combinación P25-25%CA para comprobar su tendencia en presencia de humedad.

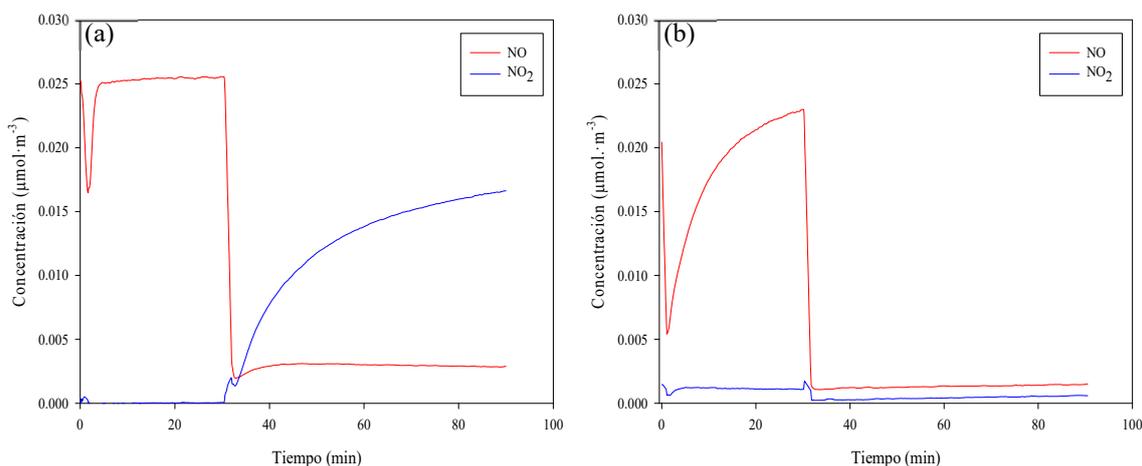


Figura 5.13: Perfil de concentración de NO y NO_2 : a) P25+10 %CA y b) P25+50%CA.

Tabla 5.7: NO adsorbido en la etapa de adsorción para distintas proporciones P25-CA.

Proporción P25-CA	Cantidad de NO adsorbido (μmol)
10% CA	0.02
25% CA	0.07
50% CA	0.19

Tabla 5.8: Estudio de la etapa de iluminación para distintas proporciones P25-CA.

Proporción P25-CA	NO eliminado (%)	NO ₂ generado (%)	NO _x eliminado (%)
10% CA	86.10	44.47	41.62
25% CA	94.03	0.00	94.03
50% CA	97.63	0.00	97.63

Según se muestra en la *Figura 5.14*, la presencia de humedad no perjudica significativamente el proceso de eliminación de NO_x cuando se combinan los procesos de adsorción y fotocatalisis. Bajos grados de humedad (por debajo del 40% HR) mejoran ligeramente los resultados obtenidos en ausencia de la misma. En la *Tabla 5.9* se muestran los porcentajes de NO eliminado, NO₂ generado y NO_x eliminado para cada condición de humedad ensayada. En relación a la eliminación de NO, se mantiene estable independientemente del grado de humedad aplicado. Sin embargo, en relación a la generación de NO₂, se observa que, a mayores humedades, se aprecia ligero aumento de la misma, lo que provoca el descenso de los NO_x eliminados para 40 y 65%. Según se observa en la *Figura 5.14*, la combinación de P25 con CA presenta una mejora de rendimiento en comparación con P25 sólo hasta 5 horas de radiación. A pesar de que en ambos procesos, tanto en la adsorción con CA como en la fotocatalisis heterogénea para la eliminación de NO, la presencia de agua perjudica (*Klose & Rincón, 2007; Li, Guo, Zhu, & Ding, 2016; Ângelo, Andrade, Madeira, & Mendes, 2013; Staub de Melo & Trichês, 2012*), la combinación de ambos permite que este hándicap se suavice.

A pesar de que la combinación de P25-25%CA obtiene mejores resultados que P25 sólo para la eliminación de NO_x, se ha observado que la adherencia de los depósitos sobre vidrio borosilicato es peor al incorporar el CA. Por ello, se debería estudiar la

incorporación de esta combinación P25-CA sobre otros soportes, lo que podría suponer una mejora sustancial en la actividad de P25 sólo.

Tabla 5.9: Estudio de la etapa de iluminación para distintas humedades con P25+25%CA.

Distintas HR	NO eliminado (%)	NO ₂ generado (%)	NO _x eliminado (%)
0%	94.18	0.00	94.18
25%	96.96	0.00	96.96
40%	94.72	2.27	92.45
65%	93.64	6.19	87.45

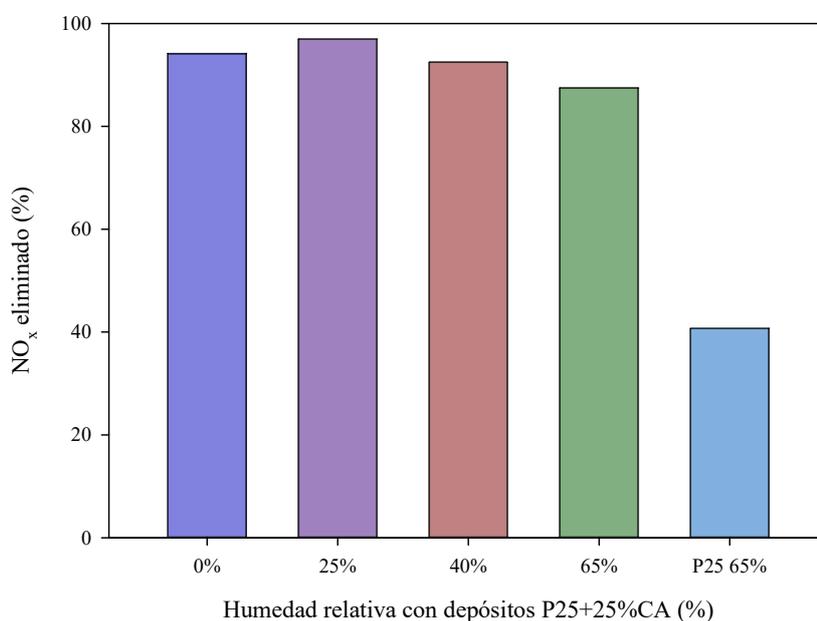


Figura 5.14: NO_x eliminado para P25-CA con 1.16 mg·cm⁻²: P25 con diferentes proporciones de CA y 0% HR (a) y P25-25%CA con diferentes grados de HR (b).

5.4.2 Incorporación del fotocatalizador a soportes porosos

En esta *Tesis Doctoral* se han empleado diferentes soportes porosos para incorporar el fotocatalizador a su superficie, estudiando la eficiencia fotocatalítica de este sistema. La intención principal de este estudio es evaluar la posibilidad de introducir un fotocatalizador en filtros de limpieza del aire, por ejemplo, en túneles, pudiendo reducir de esta forma las altas concentraciones de contaminantes en espacios cerrados.

No se han encontrado muchas publicaciones previas sobre el estudio de NO sobre materiales porosos para posibles aplicaciones industriales. Ho (Ho, 2015) ha publicado

un trabajo utilizando como soporte poroso filtros cerámicos, a los cuales ha incorporado TiO₂ sol-gel con un método de recubrimiento por inmersión. Ha variado diferentes porosidades del soporte, consiguiendo eficiencias fotocatalíticas por encima del 90% con 536 µg·m⁻³ de NO. La mayor eficiencia la obtuvo con la mayor porosidad del soporte, aunque en ningún caso se produjo la desactivación del fotocatalizador. Por otro lado, se han encontrado trabajos de soportes porosos con TiO₂ incorporado, pero para el estudio de otros gases como el formaldehído, acetaldehído, CO₂, entre otros (*Wang, Han, Wei, & Wang, 2010; Ovcharov, Mishura, Shcherban, Filonenko, & Granchak, 2016; Yuan, Hu, Chen, Shi, & Shangguan, 2008; Masson, Keller, & Keller, 2015*). A pesar de que los trabajos no son numerosos, la tendencia es que los soportes porosos con TiO₂ incorporado podría ser una alternativa atractiva para la aplicación real en filtros de limpieza de gases.

En la *Sección 5.3.3* de este *Capítulo 5* se han descrito los diferentes materiales porosos escogidos, mostrándose en la *Figura 5.15*, el porcentaje de NO_x eliminado una vez sometidos los materiales con fotocatalizador a ensayos de fotoactividad con NO. Se han realizado los ensayos con distintas condiciones de humedad por si la presencia de agua favorece o perjudica el proceso en soportes porosos. Según se observa, los tres soportes tienen un comportamiento similar, aunque el soporte de SiC es el que muestra un porcentaje ligeramente inferior de eliminación en ambos casos de estudio. Sin embargo, el comportamiento de los soportes de alúmina y grafito son prácticamente similares, aunque tanto en ausencia de humedad como en presencia de la misma (65% HR), la eficiencia es ligeramente superior para los soportes de alúmina. La presencia de humedad perjudica la cantidad de NO_x eliminado, preferentemente por la mayor generación de NO₂. A pesar de que las diferencias no son significativas, los soportes porosos de alúmina parecen mostrar un comportamiento ligeramente más eficiente, por lo que será el soporte escogido. Además, el soporte es de color blanco, por lo que no va a restar radiación al proceso de fotocátalisis.

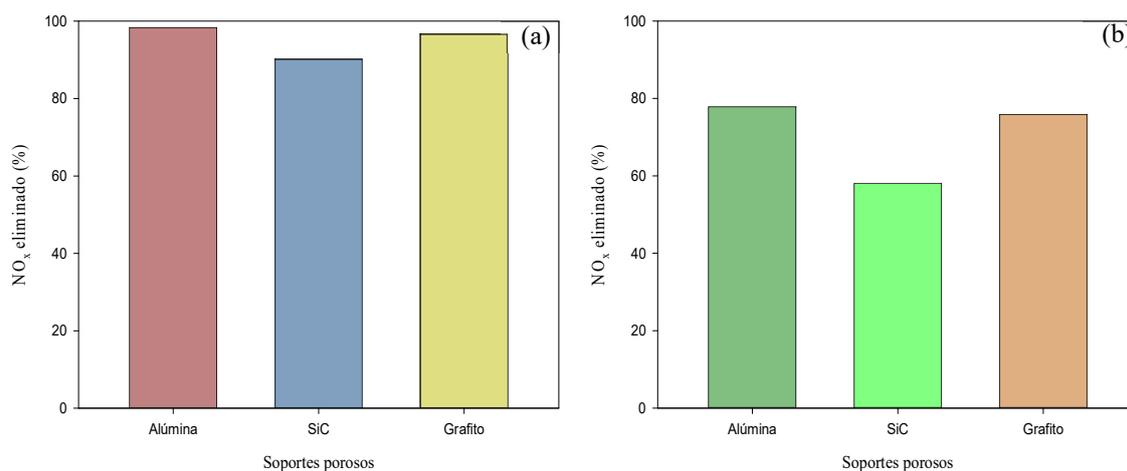


Figura 5.15: NO_x eliminado con diferentes soportes porosos (20 ppi) con distintas condiciones de HR: 0% (a) y 65% (b) (Cond. Operaciones: depósitos de 350-400 mg).

Una vez escogido el soporte más eficiente se ha realizado un estudio del comportamiento de los soportes según diferentes porosidades. En esta *Tesis Doctoral* sólo se han estudiado dos, aunque el fabricante ofrece hasta 8 distintas. Se han escogido las porosidades de 10 ppi y 20 ppi, presentando esta última un tamaño de poro más pequeño. En la *Figura 5.16* se muestran las eficiencias fotocatalíticas obtenidas con dos porosidades distintas con diferentes masas de fotocatalizador. Analizando en primer lugar las diferentes porosidades se observa que, una mayor porosidad (menor tamaño de poro), muestra un porcentaje de eliminación de NO_x superior, ya sea para 0% HR y/o 65% HR. Con esto se determina que una mayor porosidad del material poroso favorece el proceso fotocatalítico. Probablemente esto se puede atribuir a que, alúminas más porosas presentan mayor superficie, por tanto, mayor superficie cubierta por catalizador y, por consiguiente, mayor superficie de catalizador disponible tanto para NO como para la radiación. En cuanto a las diferentes masas de fotocatalizador depositado, las eficiencias obtenidas son ligeramente mayores para una masa de catalizador mayor, aunque no se ha podido incrementar más la cantidad de fotocatalizador tras sucesivas pruebas de deposición. La cantidad máxima que se ha podido depositar según las condiciones empleadas en esta *Tesis Doctoral* es de 400 mg.

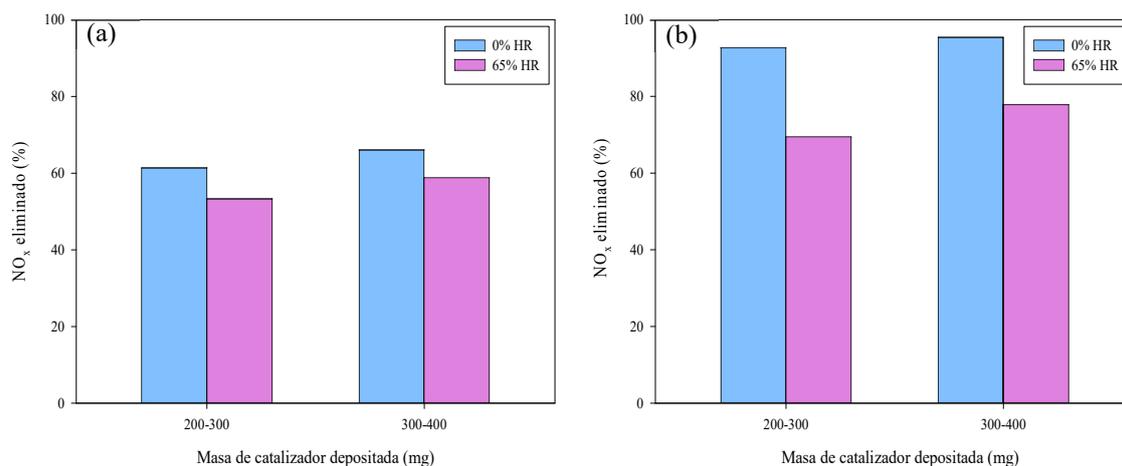


Figura 5.16: NO_x eliminado para espumas de alúmina con diferentes porosidades: 10 ppi (a) y 20 ppi (b).

En la *Figura 5.17* se muestran los porcentajes de NO_x eliminados según diferentes grados de HR con las distintas porosidades estudiadas. En ambos casos, según aumenta el grado de HR, las eficiencias disminuyen. Esta disminución no es significativa en la eliminación de NO , sino que ocurre principalmente por la mayor generación de NO_2 según aumenta la humedad en el sistema tal y como se muestra en la *Tabla 5.10*. Esto está en concordancia con lo que ocurre con los soportes de vidrio descritos en los capítulos anteriores, la presencia de humedad empeora levemente el proceso fotocatalítico, sobre todo en relación a la selectividad. Esto ocurriría por la competencia del agua y el contaminante por los centros de adsorción del fotocatalizador (*Chin, y otros, 2011; Ballari, Hungerb, Hüskena, & Brouwers, 2010*). Se observa que un mayor grado de porosidad aumenta la eficiencia fotocatalítica independientemente del grado de HR aplicado.

Tabla 5.10: Porcentaje de NO eliminado, NO₂ generado y NO_x eliminado según distintas HR y distintas porosidades.

Distintas HR	10 ppi			20 ppi		
	NO eliminado (%)	NO ₂ generado (%)	NO _x eliminado (%)	NO eliminado (%)	NO ₂ generado (%)	NO _x eliminado (%)
0%	68.59	7.20	61.39	93.89	1.31	92.58
25%	85.86	26.53	59.33	91.69	15.33	76.35
40%	86.18	28.98	57.20	92.65	24.02	68.62
65%	87.00	33.67	53.33	91.91	22.56	69.36

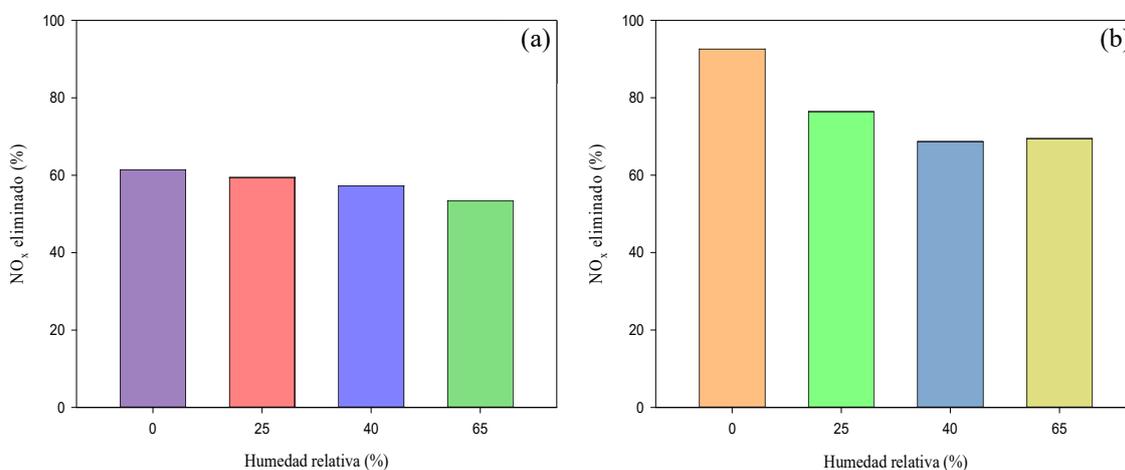


Figura 5.17: Comparación de NO_x eliminado para espumas de alúmina con diferentes HR: 10 ppi (a) y 20 ppi (b) (Cond. Operaciones: depósitos de 200-250 mg).

Tras el estudio de la influencia de la humedad, se ha realizado un estudio para conocer el efecto de la concentración en estos soportes porosos. Los resultados obtenidos se muestran en la *Tabla 5.11*, observándose que la cantidad de NO_x eliminada es mayor a medida que aumenta la cantidad de NO inicial a degradar. Es decir, que con una cantidad fija de fotocatalizador, éste eliminará más cuanto mayor es la concentración inicial del contaminante. Sin embargo, tal y como se ha visto en el *Capítulo 3*, la desactivación del fotocatalizador se produce más rápidamente cuanto mayor es la concentración de entrada del gas, aunque en este caso aún no se ha establecido el estado de equilibrio. Analizando las diferentes porosidades, no se observan cambios significativos, únicamente se refuerza la idea de que, a mayor porosidad del soporte, mayor es la eficiencia fotocatalítica

conseguida. Entre las distintas concentraciones estudiadas hay mayores diferencias según aumenta la concentración, siendo para la máxima concentración, $1005 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $4 \mu\text{moles}$ más eliminados con 20 ppi que con 10 ppi. Esto también ha sido observado por otros autores con el mismo contaminante, aunque en condiciones de estudio distintas: 1000-400 ppb, 70% HR, $4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ (Ho, 2015).

Tabla 5.11: μmol de NO eliminado, NO_2 generado y NO_x eliminado para distintas concentraciones iniciales de NO.

Concentración NO	10 ppi			20 ppi		
	NO eliminado (μmol)	NO_2 generado (μmol)	NO_x eliminado (μmol)	NO eliminado (μmol)	NO_2 generado (μmol)	NO_x eliminado (μmol)
$334 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	2.83	0.18	2.65	3.76	0.00	3.76
$670 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	5.90	0.62	5.28	7.94	0.11	7.83
$1005 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	8.52	1.08	7.45	11.60	0.50	11.09

En el *Capítulo 3* de esta *Tesis Doctoral* se ha resaltado la importancia del tiempo de radiación a la hora de analizar los procesos fotocatalíticos. Los resultados anteriores han mostrado las eficiencias obtenidas a 5 horas de radiación, pero en la *Figura 5.18* se muestra la evolución de las especies para distintas condiciones con P25 soportado sobre soportes porosos. En ninguno de los casos se determina que el sistema ha llegado a un equilibrio dinámico según las condiciones publicadas por Mills *et al.* (Mills & Elouali, 2015) (explicado ampliamente en el *Capítulo 3*). Comparando las especies para 10 ppi y 20 ppi, se observa que las concentraciones son mayores para 10 ppi, reforzando lo mostrado anteriormente. Analizando el comportamiento del sistema con un único soporte poroso en ausencia de humedad, ambos depósitos (10 ppi y 20 ppi) tienen una trayectoria similar, disminuyendo prácticamente de forma simultánea a lo largo del tiempo. La concentración de NO para 20 ppi siempre es ligeramente inferior al soporte de 10 ppi y la de NO_2 , menor para este soporte. Para el caso de 65% HR, las tendencias entre ambos se mantienen, siendo la concentración de NO_2 mucho mayor que para el caso sin humedad, tal y como ya se ha descrito anteriormente.

El reactor permite la disposición de un único soporte o dos soportes situados en serie. Comparando un único soporte con dos soportes en las mismas condiciones de

humedad, se observa que, la evolución de NO no sufre cambios significativos, siendo la concentración de NO₂ inferior cuando se emplea más de un soporte poroso. En todos los casos de estudio se observa que, con el aumento de porosidad y disminución de humedad, los resultados son mejores.

Como apoyo a los perfiles de concentración, en la *Tabla 5.12* se muestra la cantidad de NO eliminado, NO₂ generado y NO_x eliminado en cada caso de estudio con 24 horas de radiación UV-Vis. Se muestra que la cantidad de μmol eliminado de NO_x es mayor cuando aumenta el número de unidades de soportes porosos presentes en el sistema. Sin embargo, no se han podido realizar más pruebas con un número más elevado de soportes porosos depositados por las limitaciones del reactor empleado. Además, se confirma que los soportes de 20 ppi logran eliminar más cantidad de NO_x, preferentemente porque tienen un mejor rendimiento para evitar la generación de NO₂.

Tabla 5.12: μmol de NO eliminado, NO₂ generado y NO_x eliminado para condiciones durante 24 horas de radiación UV-Vis.

Condiciones espumas	10 ppi			20 ppi		
	NO eliminado (μmol)	NO ₂ generado (μmol)	NO _x eliminado (μmol)	NO eliminado (μmol)	NO ₂ generado (μmol)	NO _x eliminado (μmol)
0% HR	29.88	7.64	22.24	30.85	4.20	26.64
65% HR	35.00	22.65	12.34	35.94	19.48	16.46
2 espumas 65% HR	36.96	14.39	22.57	35.86	12.44	23.42

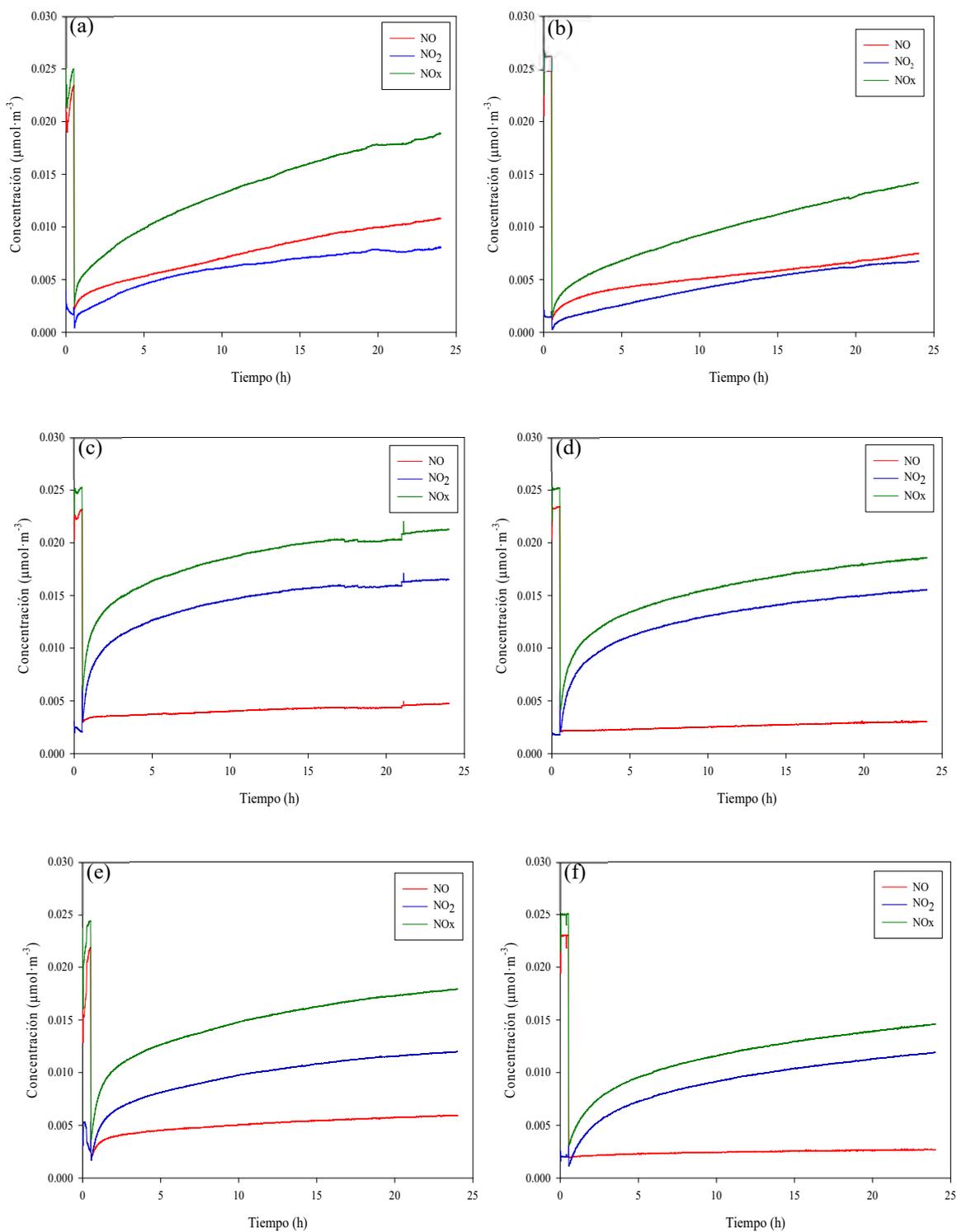


Figura 5.18: Perfil de concentración de NO, NO₂ y NO_x durante 24 horas de radiación UV-Vis para espumas de alúmina: 10 ppi-0% HR (a), 20 ppi-0% HR (b), 10 ppi-65% HR (c), 20 ppi-65% HR (d), 2 espumas 10 ppi-65% HR (e) y 2 espumas 20 ppi-65% HR.

En la *Figura 5.19* se muestran las reutilizaciones correspondientes a depósitos de P25 sobre espumas de alúmina con 0% y 65% HR. Se observa un comportamiento similar al descrito en el *Capítulo 3* de esta *Tesis Doctoral*, mostrando una fotoactividad similar a lo largo de los 5 ciclos de fotoactividad de 5 horas de radiación para uno. Con ambas humedades el porcentaje de eliminación de NO_x es similar, mostrándose una diferencia entre el Ciclo 1 y el Ciclo 5 menor al 7%. Estos resultados demuestran que las unidades porosas soportadas con el fotocatalizador se pueden utilizar durante varios ciclos, únicamente aplicando lavados cada cierto tiempo para limpiar de la superficie el HNO₃ formado.

En la *Figura 5.20* se muestra la comparativa de P25 con el mejor fotocatalizador comercial escogido en esta *Tesis Doctoral*, Kronos. Para 0% HR UV-Vis, el comportamiento de ambos fotocatalizadores es similar, consiguiendo una eliminación de NO_x por encima del 95% en ambos casos. Para 65% HR UV-Vis, Kronos presenta un mayor porcentaje de eliminación de NO_x que P25 (88% frente a 78%), posiblemente atribuido a su mejor comportamiento en presencia de humedad, tal y como se ha discutido ampliamente en el *Capítulo 3* de esta *Tesis Doctoral*. Para 65% HR y radiación Vis, Kronos supera el 50% de eliminación mientras que P25 no muestra actividad fotocatalítica. Ya se ha discutido en el *Capítulo 3* la actividad de Kronos bajo radiación Vis, lo que le permite ser un posible fotocatalizador aplicable en condiciones reales.

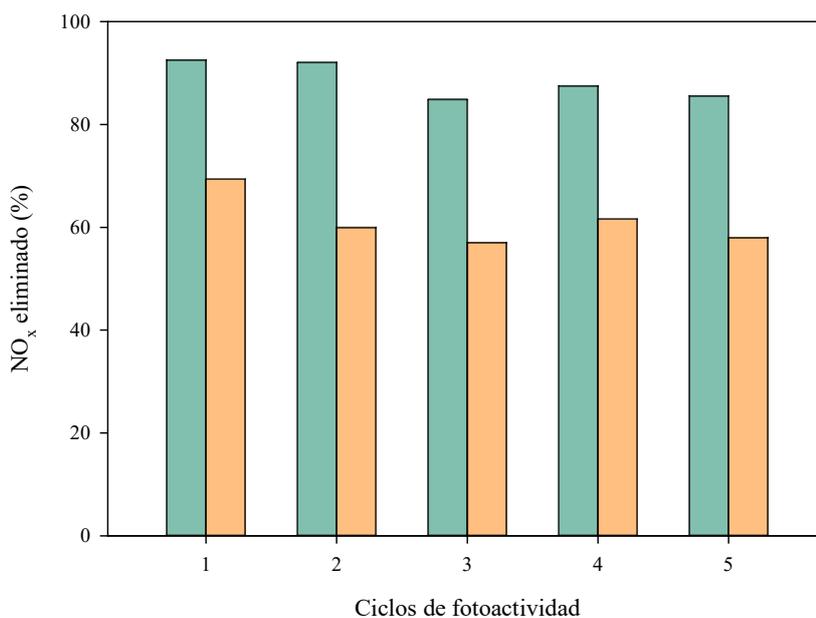


Figura 5.19: Reciclos de espumas depositadas con P25: 0% HR (verde) y 65% HR (naranja).

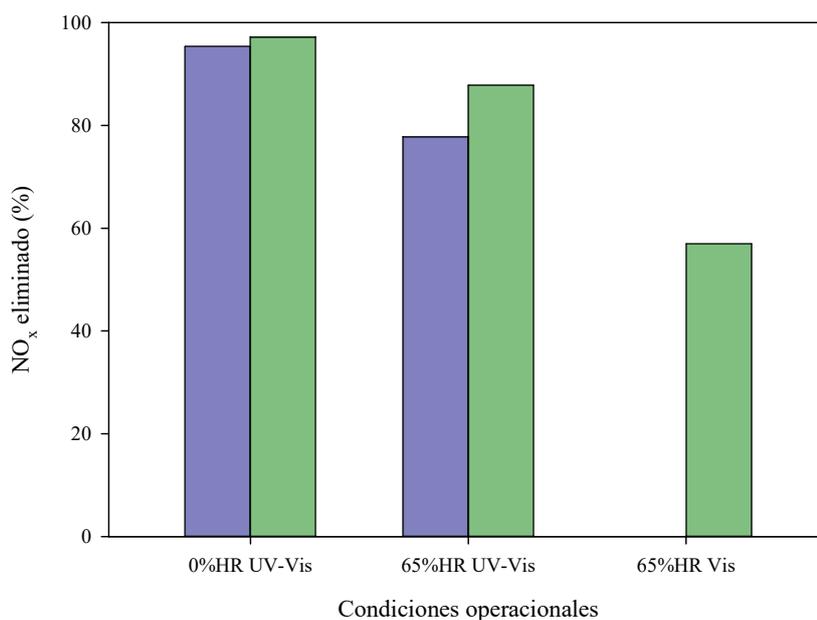


Figura 5.20: NO_x eliminado para espumas de alúmina con P25 (azul) y Kronos (verde).

5.4.3 Incorporación del fotocatalizador a morteros

La incorporación de TiO_2 a materiales de construcción, como los morteros y hormigones, es una línea de investigación en auge debido a los numerosos problemas medioambientales que genera la contaminación, no sólo para exteriores sino también, para interiores (Faraldos, 2012; Chen & Poon, 2009). Estudios previos demuestran que la aplicación de la fotocatalisis con TiO_2 sobre materiales con base de cemento consiguen la degradación de una amplia gama de compuestos orgánicos (por ejemplo, COVs) y algunos compuestos inorgánicos (NO_x y SO_2), los cuales son agresivos para los materiales y el medio ambiente (Ohama & Van Gemert, 2011; Ballari, Hunger, Hüsken, & Brouwers, 2010; Hassan, Dylla, Mohammad, & Rupnow, 2010; Mendoza, Valle, Castellote, Bahamonde, & Faraldos, 2015). El rendimiento de la fotocatalisis en aplicaciones urbanas puede verse afectado por factores medioambientales como la intensidad de la radiación incidente, HR, temperatura y viento, pero también depende de otros factores del fotocatalizador cuando está asociado a un soporte de base cemento, como porosidad, tipo y tamaño de los agregados, método de aplicación, cantidad aplicada y envejecimiento (Lisbona García, 2016). Así mismo, la adsorción de contaminantes sobre los centros activos de los composites TiO_2 -cemento se han identificado como el

factor determinante de la eficiencia fotocatalítica (*Staub de Melo & Trichês, 2012*). Durante las numerosas investigaciones previas se han empleado diferentes técnicas para la introducción del TiO₂ en la matriz de los morteros: mezcla en masa, *sputtering*, *spray* o *dip-coating* de una suspensión con el sol-gel (*Vulic, y otros, 2013*).

Uno de los principales aspectos que deben cumplir los morteros y hormigones es mantener sus propiedades mecánicas intactas, ya que no pueden perder su principal función, la constructiva (*Jimenez-Relinque, Rodriguez-Garcia, Castillo, & Castellote, 2015*). Por ello, en esta *Tesis Doctoral*, además de evaluar dos formas diferentes de incorporar el fotocatalizador a los morteros, se estudia la influencia de esta incorporación a las propiedades mecánicas y químicas del propio material para asegurar la funcionalidad del mismo. La incorporación del fotocatalizador a los morteros se realiza en masa y en capa superficial.

5.4.3.1 Incorporación del fotocatalizador en masa

El estudio de la incorporación del fotocatalizador en masa se ha realizado con los cementos CEM I 52.5R gris (G) y CEM I 52.5R blanco (B). El fotocatalizador se ha añadido en 5% y 10% en relación al peso de cemento. En la *Figura 5.21* se muestran imágenes correspondientes a probetas de morteros realizadas en esta *Tesis Doctoral*.

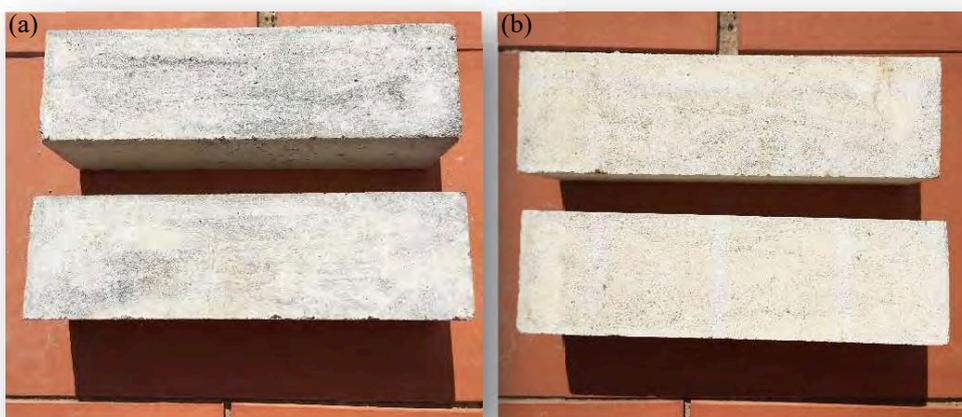


Figura 5.21: Probetas de morteros: (a) CEM I 52.5R gris 10% P25 y (b) CEM I 52.5R blanco 10% P25.

5.4.3.1.1 Estudio de las propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas que se han evaluado en esta *Tesis Doctoral* son: consistencia, tiempo de fraguado, flexo-tracción y compresión. Aunque los morteros estudiados no son específicamente para trabajos de albañilería, la consistencia y el efecto de la adición del fotocatalizador en la consistencia han sido determinados según la Norma UNE-EN-1015-3. En este aspecto no se han observado cambios relevantes con la adición al cemento G y B del fotocatalizador P25, aunque sí que la masa se ha percibido más seca según se ha aumentado la masa de fotocatalizador (*Tabla 5.13*). La trabajabilidad es algo más complicada, produciéndose esto porque el fotocatalizador adsorbe agua (*Tabla 3.12 del Capítulo 3*). Este comportamiento también ha sido detectado por otros autores, estableciéndose una disminución media del 25% de esta propiedad (*Jimenez-Relinque, Rodriguez-Garcia, Castillo, & Castellote, 2015; Ruot, Plassais, Olive, Guillot, & Bonafous, 2009*).

Tabla 5.13: Consistencia de los morteros ensayados.

Muestras	Consistencia (mm)
B	10
B-5	10.5
B-10	12
G	9.5
G-5	10
G-10	12

En cuanto al estudio de la flexo-tracción, en la *Tabla 5.14* se muestran los valores obtenidos frente al tiempo de curado. Se produce un incremento progresivo de la resistencia el cual es más acusado a partir de los 90 días. La presencia del fotocatalizador no parece producir alteraciones relevantes en el comportamiento de la resistencia a flexión, ni para el cemento B ni para el cemento G. La disminución que se produce no es significativa según se aumenta la cantidad de catalizador en masa.

Tabla 5.14: Resultados de la resistencia a la flexo-tracción de los morteros modificados con P25 (MPa).

Días de curado	B	B-5	B-10	G	G-5	G-10
2	6.33	6.13	5.61	6.42	6.08	6.06
28	9.05	8.21	8.29	8.65	8.70	7.53
90	10.40	9.41	9.41	9.95	9.61	8.88
200	11.20	9.86	9.81	10.32	10.18	10.28
365	12.26	11.20	10.91	12.01	10.69	10.32

En relación a los resultados obtenidos de la resistencia a la compresión, en la Figura 5.22 se muestra su evolución durante 365 días de curado. Se observa que la presencia del catalizador de TiO₂ provoca una disminución de la resistencia del mortero, tanto para el caso del cemento B como del G, aunque no está por debajo de la resistencia mínima exigida, 52.5 MPa. Comparando ambos morteros, la resistencia del B es ligeramente superior en todos los casos, ya sea con fotocatalizador o sin él. Cuando se incorpora el fotocatalizador, hay mayores diferencias en las resistencias para el cemento G a partir de los 90 días. La pérdida de resistencia ya ha sido observada por otros autores (Lucas, Ferreira, & Barroso de Aguiar, 2013; Horgnies, Dubois-Brugger, & Gartner, 2012). Lucas et. al (Lucas, Ferreira, & Barroso de Aguiar, 2013) atribuye esta pérdida de resistencia por encima del 1% de TiO₂ al aumento de la porosidad del mortero.

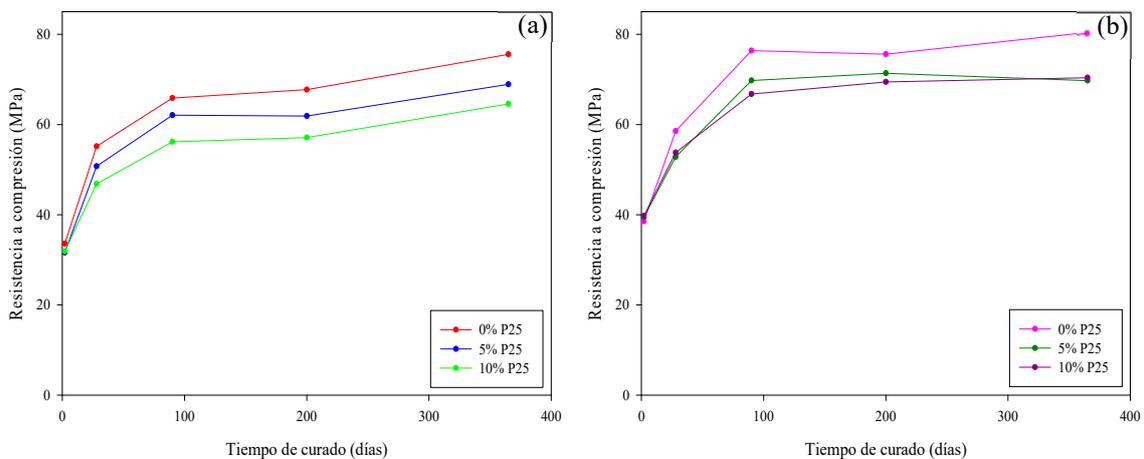


Figura 5.22: Resistencia a compresión para: (a) CEM I 52.5R G y (b) CEM I 52.5R B.

La *Tabla 5.15* muestra el análisis del tiempo de fraguado de los cementos estudiados con las diferentes proporciones del fotocatalizador. El inicio del tiempo de fraguado es similar para los dos cementos, el B y el G, teniendo el mismo efecto en ambos cuando se incorpora el fotocatalizador, disminuye según aumenta la cantidad de P25. Con la incorporación del 5% en peso de P25, el curado comienza 1 hora antes aproximadamente. Sin embargo, cuando se añade el 10% en peso, no se observa un cambio tan significativo en el inicio del fraguado, habiendo una diferencia únicamente de 10 minutos. Se observa que el fraguado es más rápido según se incrementa la cantidad de fotocatalizador en masa, por lo que podría actuar como un acelerador del tiempo de fraguado. En todos los casos estudiados, las mezclas cumplen con la legislación vigente ya que tienen un inicio de fraguado menor o igual a 45 min. Este mismo comportamiento ha sido observado por otros autores (*Kuo, Lin, Chang, & Luo, 2006; Nazari, Riahi, Riahi, Fatemeh Shamekhi, & Khademno, 2010*).

Tabla 5.15: Tiempo de fraguado de los morteros B y G.

Muestras	Inicio del fraguado	Fin del fraguado	Tiempo de fraguado
B	171 min	221 min	50 min
B-5	112 min	152 min	40 min
B-10	-	-	-
G	165 min	276 min	111 min
G-5	112 min	202 min	90 min
G-10	100 min	150 min	50 min

5.4.3.1.2 Propiedades físico-químicas del mortero con el fotocatalizador incorporado

Por DRX se han identificado las sustancias principales presentes en los morteros estudiados, no mostrándose diferencias notables entre ellos. En los morteros B-5, B-10, G-5 y G-10 se observan las señales correspondientes a la anatasa y rutilo (*Gui Yang, y otros, 2008; Thamaphat, Limsuwan, & Ngotawornchai, 2008*). En la *Figura 5.23* se muestra el difractograma correspondiente a G-10, señalándose las especies mayoritarias en la muestra. Se ha identificado la portlandita, el cuarzo de la arena y las fases anatasa y rutilo del fotocatalizador (*Mendoza, Valle, Castellote, Bahamonde, & Faraldos, 2015; Pérez-Nicolás, y otros, 2015*). Se confirma que el TiO₂ conserva su integridad dentro de

las probetas de mortero. Sin embargo, el producto de carbonatación de la portlandita, el carbonato cálcico (puesto en evidencia por TG), no ha sido detectado en un difractograma de rutina.

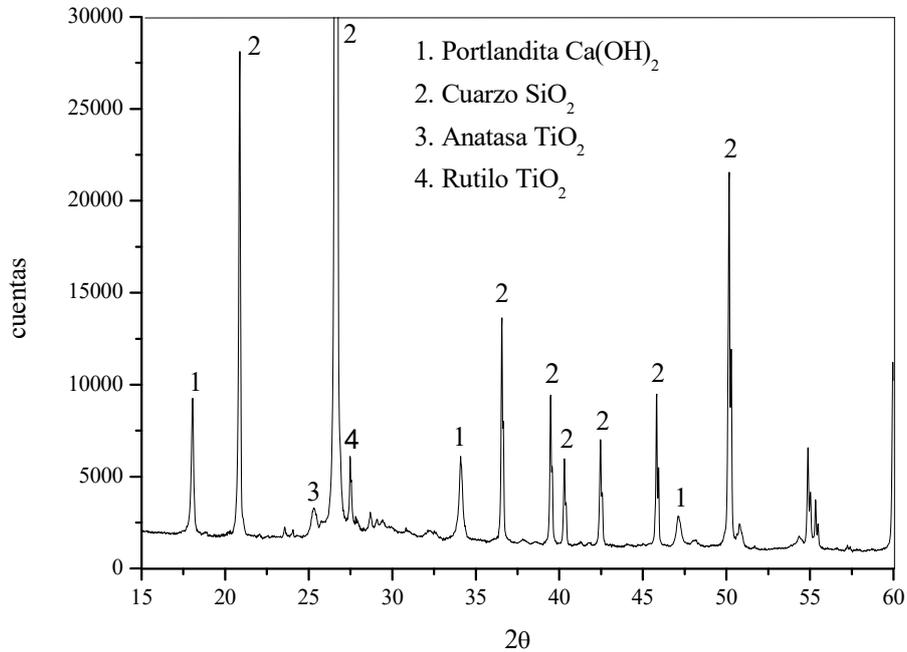
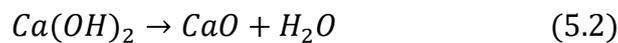
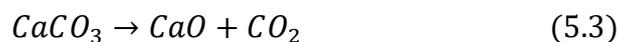


Figura 5.23: Difractograma correspondiente a G-10.

Se han realizado análisis de TG para determinar el grado de hidratación y el porcentaje de portlandita de los morteros estudiados (Tabla 5.16). En las curvas de TG (Figura 5.24) se pueden apreciar 3 regiones térmicas (Pompeu Correa, 2010). La primera región se debe a la pérdida de agua libre y adsorbida. La segunda corresponde a la descomposición del hidróxido cálcico (portlandita) y la subsiguiente evaporación del agua.



La siguiente región corresponde a la descomposición del carbonato cálcico que proviene de la carbonatación de la muestra por la reacción de la portlandita con el dióxido de carbono del aire.



La pérdida de masa entre 150 y 350°C corresponde a la deshidratación de los silicatos cálcicos hidratados. La portlandita se descompone entre los 450 y 600°C, aproximadamente, y el carbonato de calcio entre los 700 y 900°C.

Para establecer claramente cada una de las regiones, en la *Figura 5.25* se muestra la evolución de las mismas para B-5. El comportamiento es el mismo para todas las muestras analizadas. La pérdida de masa correspondiente a la diferencia entre $M_{inicial}-M_1$, se atribuye a la pérdida de agua, bien libre, bien adsorbida entre las capas del hidrato silicato cálcico. En el tramo $M_{inicial}-M_1$ existen dos pendientes que delimitan dos regiones. El punto exacto que separa las dos regiones se determina gráficamente, extrapolando al eje de ordenadas el punto de cruce de las tangentes a las dos zonas de la curva. La pérdida de masa en este tramo se debe al agua de hidratación. La existencia de dos regiones, $(H_2O)_1$ y $(H_2O)_2$, indican diferentes grados de unión de las moléculas de agua al sustrato sólido. De M_1 a M_2 se corresponde con la descomposición del hidróxido de calcio (portlandita) y la subsiguiente evaporación de agua. De M_2 a M_3 , el carbonato cálcico se descompone, produciendo pérdida de CO_2 . El carbonato cálcico proviene de la reacción de la portlandita con el CO_2 del aire (proceso de carbonatación), por lo que es necesario, una vez calculada la cantidad de $CaCO_3$ presente en la muestra, hacer la transformación y sumarla a la portlandita. Por tanto, la cantidad total de portlandita en la muestra se calcula según la expresión siguiente.

$$CH_{total} = CH_{M1 \rightarrow M2} + CH_{M2 \rightarrow M3} \quad (5.4)$$

En la *Tabla 5.16* se muestran el porcentaje de hidratación y de portlandita en cada uno de los morteros estudiados. En el caso del cemento G se observa que tanto el porcentaje de hidratación como de portlandita permanecen prácticamente inalterados con la adición de TiO_2 . Sin embargo, en el caso del cemento B se observa una ligera disminución de ambos factores con el aumento del fotocatalizador. Los resultados obtenidos son similares a los obtenidos por *Chen et al (Chen, y otros, 2007)*, mostrando un porcentaje cercano a 29-30%. Los porcentajes de hidratación, en todos los casos, están en torno a 2.5-3%, presentando valores semejantes en otros trabajos (*Pompeu Correa, 2010*).

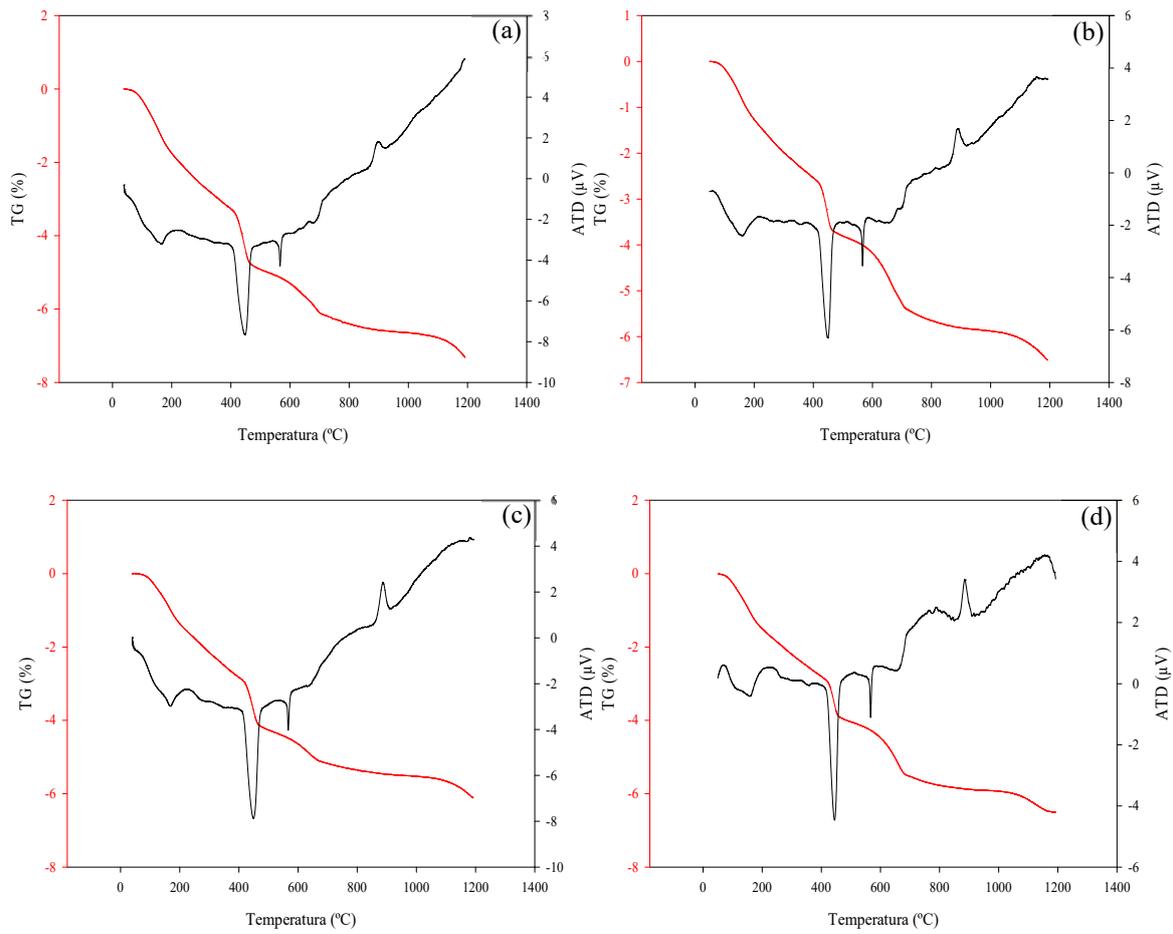


Figura 5.24: Análisis de TGA de morteros: B (a), B-10 (b), G (c) y G-10 (d).

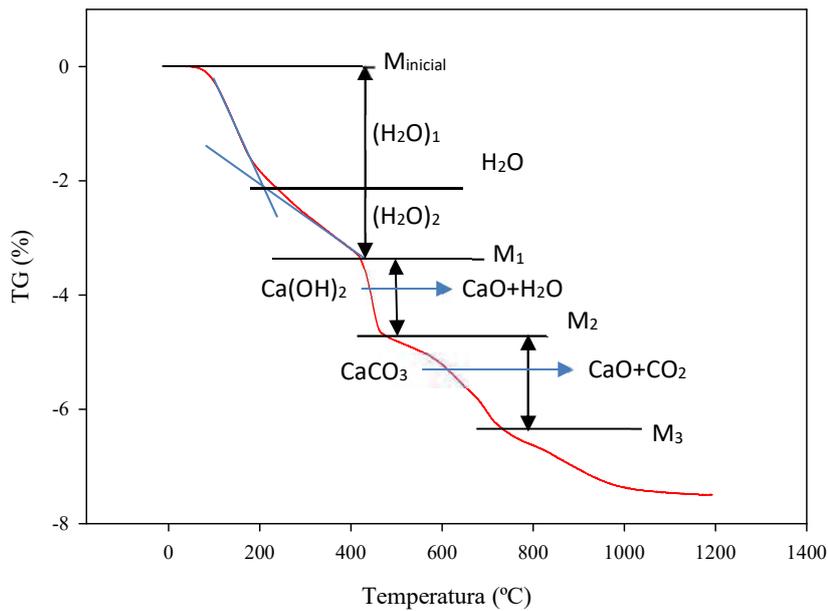


Figura 5.25: Diagrama de TG para B-5 con las pendientes referentes a cada etapa.

Tabla 5.16: Porcentaje de hidratación y de portlandita en los morteros estudiados.

Muestras	%hidratación en el mortero	%portlandita (%CH) en el cemento
B	3.31	32.9
B-5	2.96	30.9
B-10	2.47	29.7
G	2.91	29.3
G-5	3.07	29.4
G-10	3.06	30.0

Se ha medido la porosidad de las muestras a los 28 días de curado. En la *Tabla 5.17* se muestran las características de la microestructura de los morteros estudiados relativas a la porosidad y al tamaño de poro medio. Para ambos cementos, se observa un ligero aumento de la porosidad debido a la presencia del fotocatalizador. Para el cemento G, la porosidad pasa del 7.14% al 12.20% y 11.58% para G-5 y G-10, respectivamente. En el caso del cemento B, se muestra una porosidad de 7.26% a 9.39% y 10.12% por la presencia del catalizador. En la *Figura 5.26* se presenta la distribución del volumen de poro para todas las muestras estudiadas. Se observa que para el cemento G, la distribución prácticamente no cambia con la presencia del catalizador; sin embargo, en el caso del cemento B, se observa un desplazamiento bastante acusado a mayores tamaños de poro para B-10. Los tamaños medios de poro recogidos en la *Tabla 5.17* lo certifican. *Jimenez-Relinque et al. (Jimenez-Relinque, Rodriguez-Garcia, Castillo, & Castellote, 2015)* también han observado este mismo comportamiento, indicando que la adición de TiO_2 parece actuar como eficaz relleno de espacios vacíos que conduce a un aumento de la porosidad de los morteros.

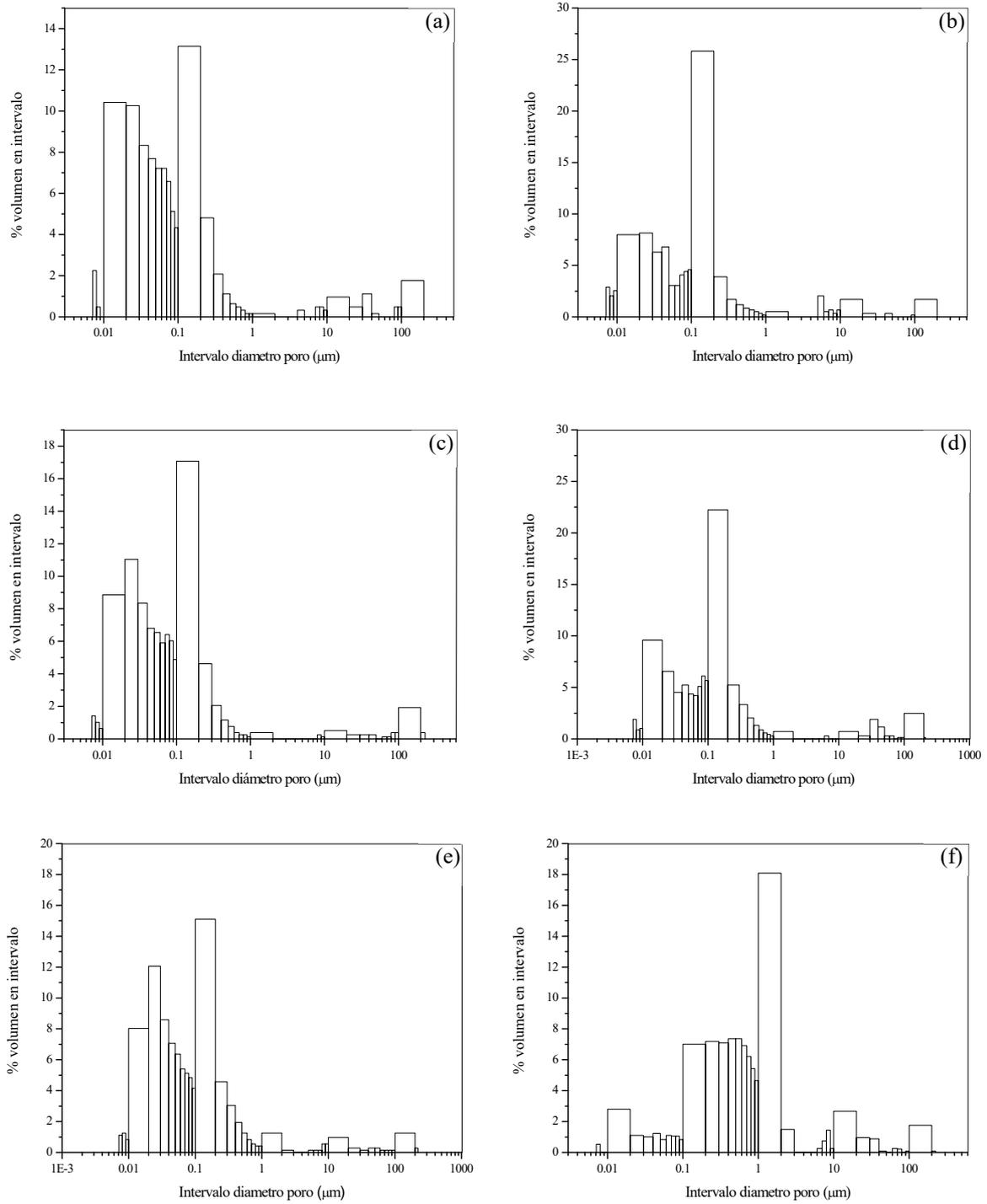


Figura 5.26: Distribución de tamaño de diámetro de poro de morteros ensayados: G (a), B (b), G-5 (c), B-5 (d), G-10 (e) y B-10 (f).

Tabla 5.17: Características de la microestructura de los morteros.

Muestras	Porosidad total (% vol.)	Tamaño medio de poro (μm)
G	7.14	$4.02 \cdot 10^{-2}$
G-5	12.20	$4.17 \cdot 10^{-2}$
G-10	11.58	$4.20 \cdot 10^{-2}$
B	7.26	$3.88 \cdot 10^{-2}$
B-5	9.39	$4.55 \cdot 10^{-2}$
B-10	10.12	$1.61 \cdot 10^{-1}$

Se ha realizado un estudio de carbonatación para la cuantificación de este fenómeno en los morteros estudiados (Figura 5.27). No se ha encontrado una influencia significativa al incorporar P25 a los morteros convencionales. A los 28 días de curado no se observa una carbonatación relevante con la fenolftaleína, a pesar de que, en el análisis térmico, sí se detectaba la presencia de hidróxido de calcio. A los 365 días, este fenómeno ya es más significativo, aunque afectando en la misma medida a los morteros con TiO_2 y sin él. Esto demuestra que la presencia del fotocatalizador no tiene ningún efecto en esta propiedad.



Figura 5.27: Carbonatación de morteros a 365 días: B (a), B-10 (b), G (c) y G-10 (d).

5.4.3.1.3 Evaluación de la actividad fotocatalítica

En la *Figura 5.28* se muestran los porcentajes de NO_x eliminados después de 5 horas de radiación para los cementos fotocatalíticos con P25 en masa. *Figura 5.28a* muestra los resultados obtenidos para el cemento B con diferentes porcentajes de fotocatalizador y diferentes condiciones de humedad (0% y 65% HR). Para ambas condiciones de humedad se observa un ligero aumento de la eliminación de NO_x obtenida según aumenta la presencia de fotocatalizador en las probetas. Para B-5, los resultados en presencia de humedad son peores, mientras que para B-10, son prácticamente iguales. Para B, la eficiencia fotocatalítica en ausencia de humedad es 0, siendo mayor con 65% HR. Por su parte, en la *Figura 5.28b* se muestran los resultados correspondientes al cemento G. Los NO_x eliminados aumentan según aumenta la masa de catalizador, obteniéndose ligeramente peores resultados en presencia de humedad para G-5 y G-10. Comparando ambos cementos en las mismas condiciones, la fotoactividad conseguida es mayor para el cemento G. Esta tendencia de comportamiento según aumenta la cantidad de TiO₂ en los morteros también ha sido mostrada por otros autores (*Pérez-Nicolás, y otros, 2015*), teniendo el fotocatalizador en masa con la misma proporción que en este estudio. *Cassar (Cassar, 2004)* ha demostrado que los morteros consiguen pequeñas eficiencias fotocatalíticas en ausencia de TiO₂ originadas por los hidróxidos presentes en la matriz de los morteros. Cuando se añade a las mezclas de mortero el TiO₂ aumenta su capacidad fotocatalítica (*Pérez-Nicolás, y otros, 2015; Cassar, 2004*). Por ello, se considera el mortero un sustrato ideal para materiales fotocatalíticos (*Shen, Burton, Jobson, & Haselbach, 2012*).

En fotocátalisis, la superficie efectiva del fotocatalizador es la que se encuentra en contacto con el contaminante, así como la que está expuesta a la radiación (*Paz, 2010*)minante, así como la que está expuesta a la radiación (*Paz, 2010*). Teniendo en cuenta que las probetas fotocatalíticas en masa presentan el fotocatalizador por todo el material, la mayor parte del fotocatalizador no es activo para la oxidación de NO por la imposibilidad de incidir los fotones. Sin embargo, con este estudio se corrobora que la presencia de TiO₂ no modifica altamente las propiedades mecánicas y químicas del mortero de manera que sigue siendo adecuado para su utilidad principal. En cualquier caso, es más eficiente concentrar la presencia del fotocatalizador en la superficie del mortero, de manera que se ahorre material y se aproveche mayor cantidad de la radiación incidente en el proceso fotocatalítico. Por ello, en la sección siguiente se analiza la

incorporación del fotocatalizador en una capa superficial de espesor fijo, estudiando la posibilidad de mejorar las eficiencias fotocatalíticas obtenidas para los morteros en masa.

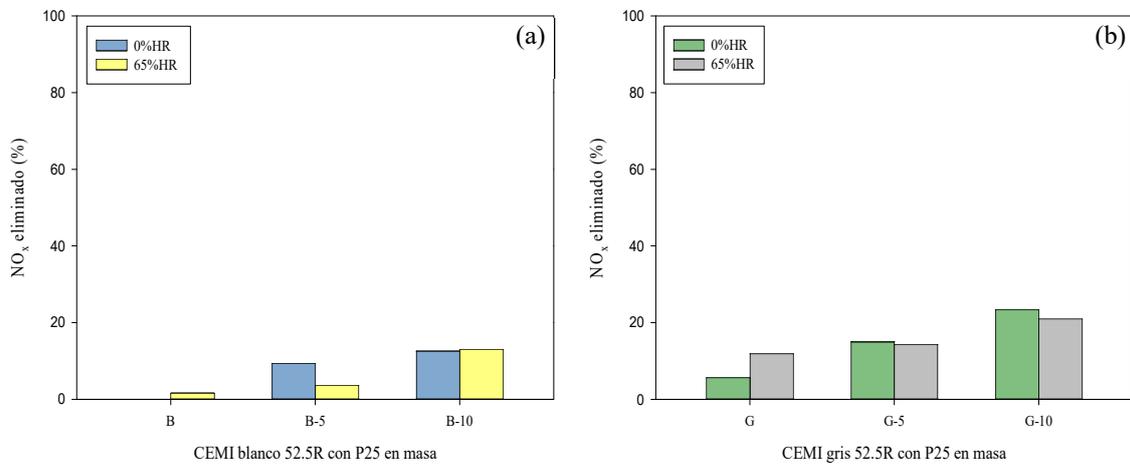


Figura 5.28: NO_x eliminado de morteros con P25 en masa tras 28 días de curado: B (a) y G (b).

5.4.3.2 Incorporación del fotocatalizador en una capa superficial

Se han realizado probetas de mortero con cemento gris con la misma relación arena:agua:cemento que, para el estudio de las probetas en masa, incorporando una capa superior de 1 cm de grosor con:

- Una mezcla de cemento blanco, arena y TiO_2 .
- Una mezcla de cemento blanco y catalizador sin arena.

Se ha escogido el cemento blanco en la capa superior porque muestra una mayor capacidad para reflejar la radiación y el fotocatalizador puede absorberla en mayor medida.

En la *Figura 5.29* se muestran imágenes correspondientes a la fabricación de estas probetas. En la *Figura 5.29a* se presentan las probetas elaboradas en capa, estando en la parte superior la capa sin arena y en la inferior, con arena. En la *Figura 5.29b* se muestra un corte transversal de ambas, pudiéndose diferenciar las diferentes capas.



Figura 5.29: Imágenes de probetas de mortero en capa ensayadas.

A pesar de que las propiedades mecánicas no son fundamentales en este tipo de morteros porque no son de consistencia, en la *Tabla 5.18* se muestran los resultados obtenidos para los morteros en capa. Se observa que la propiedad de flexo-tracción no se ve significativamente afectada por la presencia de arena en la capa superior, aunque sí lo hace con la presencia de catalizador. A mayor porcentaje de fotocatalizador en la capa, menor es la capacidad de flexo-tracción del material. Este hecho también ocurría para las probetas en masa. En cuanto a la compresión, la presencia de un 25% o más de fotocatalizador en sustitución de cemento influye significativamente. Disminuye de forma más pronunciada para ambos casos, aunque en presencia de arena, la caída es mucho más brusca. Mientras que, con presencia de arena, la compresión disminuye un 34%, en ausencia de la misma la disminución es de 11%. En relación a los resultados de 10% en capa en comparación con 10% en masa, los resultados de flexo-tracción y compresión son menores para la incorporación en masa.

Tabla 5.18: Propiedades mecánicas de las probetas en capa a los 28 días.

Probetas en capa		Flexo-tracción (MPa)	Compresión (MPa)
Con arena	10% P25	7.16	51.31
	25% P25	6.91	38.71
	50% P25	6.47	33.93
Sin arena	10% P25	7.55	52.04
	25% P25	7.14	46.13
	50% P25	7.05	47.00

En cuanto a los resultados de fotoactividad obtenidos, en la *Figura 5.30* se muestra el porcentaje de NO_x eliminado para ambos casos estudiados, tanto con 0% como con 65% HR. Si se comparan estos resultados fotocatalíticos con los obtenidos para las probetas en masa (*Figura 5.28*), las eficiencias obtenidas con el fotocatalizador en una capa superficial son muy superiores. El 10% de TiO_2 en masa y en capa obtiene valores muy dispares, lo que podría deberse a la mayor homogeneidad en la mezcla por capas debida a una proporción de agua en la preparación y a la distribución del propio TiO_2 en la mezcla preparada. El aumento es mayor al 100%. Por ejemplo, en el caso de 10% de P25, en masa se consigue una eliminación por debajo del 20%, mientras que, en capa, la oxidación conseguida está en torno al 40% con 65% HR. Se observan diferencias significativas entre los dos tipos de capas ensayadas, las que incluyen arena y las que no. La fotoactividad es mayor para las capas que contienen arena independientemente de la cantidad de catalizador presente. Mientras que las capas con arena no tienen especial influencia el aumento de la cantidad de TiO_2 , cuando la capa se realiza sin arena, sí se observa que, a mayor cantidad de catalizador en la capa, mayor es la cantidad de NO_x eliminado. La presencia de humedad afecta en la misma medida para las capas con arena, mientras que a las que no tienen arena, no parece afectar significativamente. Esta diferencia de comportamiento debida a la presencia o no de arena se puede atribuir a que, la presencia de la misma, permita una mayor distribución del TiO_2 favoreciendo que mantenga su función fotocatalítica, mientras que, sin ella, se produzca la formación de enlaces químicos entre TiO_2 y el cemento perjudiciales para la actividad del mismo.

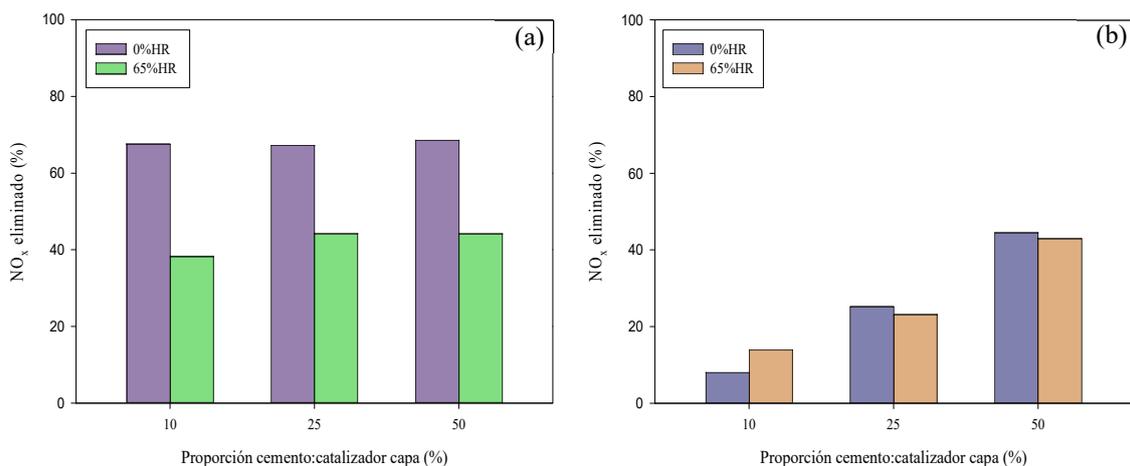


Figura 5.30: NO_x eliminado de morteros con P25 en capa superior tras 28 días de curado: con arena (a) y sin arena (b).

De este estudio se determina que la disposición del fotocatalizador en una capa superficial en los morteros aumenta su eficiencia fotocatalítica, siendo un 10% de TiO_2 una relación óptima para su posible prueba a escala piloto. Comparando la eficiencia fotocatalítica de Kronos (mejor fotocatalizador comercial escogido en esta *Tesis Doctoral*) frente a P25 incorporado a morteros en capa (Figura 5.31), se observa que, para 0% HR UV-Vis, ambos fotocatalizadores incorporados en los morteros presentan una actividad fotocatalítica similar, eliminando, aproximadamente, un 68% de NO_x . Al igual que ocurría con los soportes porosos, con 65% HR UV-Vis, Kronos muestra un mejor comportamiento, aumentando la eliminación de NO_x un 28% con respecto a P25. Con respecto a 65% Vis, Kronos destaca frente a P25, el cual no muestra actividad bajo estas condiciones de estudio, tal y como se ha discutido ampliamente en esta *Tesis Doctoral*. Kronos incorporado en capa consigue eliminar, aproximadamente, un 38% de los NO_x de entrada en el sistema.

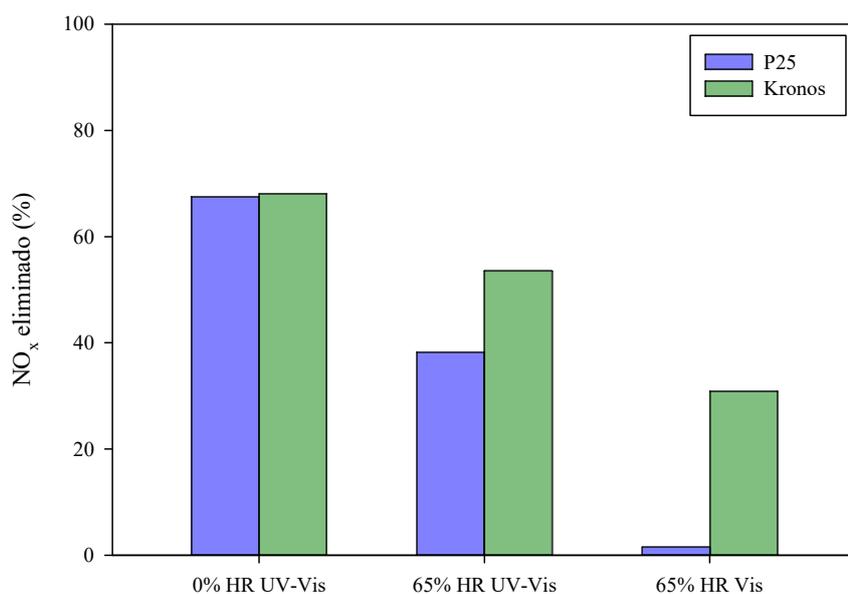


Figura 5.31: Comparativa de NO_x eliminado para P25 y Kronos bajo distintas condiciones de humedad y radiación.

5.5 CONCLUSIONES

Carbón activado

- El CA presenta una importante adsorción de moléculas de NO, la cual se ve disminuida en presencia de humedad. El CA parece ser beneficioso para frenar el descenso de actividad del TiO_2 que provoca la presencia de humedad.
- De las adiciones de CA al catalizador P25, la combinación óptima se consigue con un 25%.

Espumas de alúmina

- Los soportes porosos se plantean como un sostén adecuado para incorporar fotocatalizadores a su superficie y funcionar como filtros para limpieza de gases.
- Los soportes de alúmina parecen mostrar un comportamiento ligeramente más eficiente que el resto de soportes porosos ensayados.
- Una menor porosidad del material poroso favorece el proceso fotocatalítico, atribuyéndose esta mejora a que las partículas de fotocatalizador están más distribuidas a través de los poros y la incidencia de la radiación es más efectiva.

- La presencia de humedad empeora levemente el proceso fotocatalítico, sobre todo en relación a la generación de NO₂. Esto se produce por la formación de sucesivas capas de H₂O sobre el fotocatalizador que no permiten que las moléculas de NO y NO₂ se acerquen a la superficie activa para que se produzca la reacción y por la competencia del agua y el contaminante por los centros de adsorción del fotocatalizador.
- La unión de diferentes soportes porosos de alúmina fotodepositadas mejora la eficiencia fotocatalítica del sistema, no llegando a un estado de equilibrio dinámico para 24 horas de radiación.
- Kronos muestra mejores eficiencias fotocatalíticas que P25 soportado sobre soportes porosos de alúmina, sobre todo con radiación Vis.
- La reutilización de los soportes porosos con diferentes condiciones de humedad es posible, ya que el porcentaje de eliminación de NO_x se mantiene prácticamente constante tras sucesivos ciclos de fotoactividad.

Morteros

- La incorporación de un fotocatalizador a los morteros en masa no afecta a las propiedades constructivas del mismo. Se ha determinado que:
 - La trabajabilidad de los morteros es algo más difícil, pero no está fuera de las condiciones mínimas de trabajo.
 - El tiempo fraguado es más rápido según se incrementa la cantidad de fotocatalizador en masa, por lo que podría actuar como aditivo para acelerar del fraguado.
 - La resistencia a flexión y compresión disminuye, aunque no se sitúa por debajo de la resistencia mínima exigida, 52.5 MPa.
 - El TiO₂ conserva su integridad.
 - El porcentaje de hidratación y de portlandita permanecen prácticamente inalterados con la adición de TiO₂.
 - No existe una influencia significativa en la carbonatación al incorporar P25 a los morteros.
- En relación a la fotoactividad, se ha determinado que:
 - El porcentaje de NO_x eliminado aumenta según aumenta la masa de catalizador en los morteros en masa, viéndose afectado negativamente en presencia de humedad.

- La disposición del fotocatalizador en una capa superficial aumenta su eficiencia fotocatalítica, siendo un 10% de TiO_2 la relación óptima. La presencia de arena en la capa superficial también favorece el proceso de fotocatalisis.

- La incorporación de Kronos a las probetas en capa mejora la eficiencia fotocatalítica respecto a la mostrada por P25.

5.6 BIBLIOGRAFÍA

- AENOR. (2000). UNE-EN 1015-3:2000. *Métodos de ensayo para morteros de albañilería. Parte 3: Determinación de la consistencia del mortero fresco (por la mesa de sacudidas)*.
- AENOR. (2005). UNE-EN 196-3:2005. *Métodos de ensayo de cementos. Parte 3: Determinación del tiempo de fraguado y de la estabilidad de volumen*.
- AENOR. (2007). UNE-EN-1015-11. *Métodos de ensayo de los morteros para albañilería. Parte 11: Determinación de la resistencia a flexión y a compresión del mortero endurecido*.
- AFAM, Asociación nacional de fabricantes de morteros. (2003). *Morteros: Guía general*. España.
- Agrios, A., & Pichat, P. (2005). *State of the art and perspectives on materials and applications of photocatalysis over TiO₂*. *Journal of Applied Electrochemistry*, 35, 655-663.
- Alejandro Sánchez, F. (2002). *Historia, caracterización y restauración de morteros*. Universidad de Sevilla.
- Ângelo, J., Andrade, L., Madeira, L., & Mendes, A. (2013). *An overview of photocatalysis phenomena applied to NO_x abatement*. *Journal of Environmental Management*, 129, 522-539.
- Ao, C., & Lee, S. (2003). *Enhancement effect of TiO₂ immobilized on activated carbon filter for the photodegradation of pollutants at typical indoor air level*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 44(3), 191-205.
- Ao, C., Lee, S., Mak, C., & Chan, L. (2003). *Photodegradation of volatile organic compounds (VOCs) and NO for indoor air purification using TiO₂: promotion versus inhibition effect of NO*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 42(2), 119-129.
- Ballari, M., Hunger, M., Hüsken, G., & Brouwers, H. (2010). *NO_x photocatalytic degradation employing concrete pavement containing titanium dioxide*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 95(3-4), 245-254.
- Ballari, M., Hungerb, M., Hüskena, G., & Brouwers, H. (2010). *Modelling and experimental study of the NO_x photocatalytic degradation employing concrete pavement with titanium dioxide*. *Catalysis Today*, 151, 71-76.
- Bygott, C., J.E., M., J.L., S., & R., M. (2007). *Photocatalytic coatings for the construction industry*. En P. Baglioni, & L. Cassar (Ed.), *International RILEM Symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials*, (págs. 251-258). Italia.

- Cassar, L. (2004). *Photocatalysis of Cementitious Materials: Clean Buildings and Clean Air*. MRS Bulletin, 29(5), 328-331.
- Chen, J., & Poon, C. (2009). *Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications*. Building and Environment, 44, 1899-1906.
- Chen, K., Hills, C., Tyrer, M., Slipper, I., Shen, H., & Brough, A. (2007). *Characterisation of products of tricalcium silicate hydration in the presence of heavy metals*. Journal of Hazardous Materials, 147(3), 817-825.
- Chen, M., & Chu, J. (2011). *NO_x photocatalytic degradation on active concrete road surface-from experiment to real-scale application*. Journal of Cleaner Production, 19, 1266-1272.
- Chin, S., Park, E., Kim, M., Jeong, J., Bae, G.-N., & Jurng, J. (2011). *Preparation of TiO₂ ultrafine nanopowder with large surface area and its photocatalytic activity for gaseous nitrogen oxides*. Powder Technology, 206, 306-311.
- Climent Llorca, M., Garcés Terradillos, P., & Zornoza Gómez, E. (2008). *Corrosión de armaduras en estructuras de hormigón armado*. Editorial Club Universitario.
- Faraldos, M. (2012). *Guía práctica de la fotocatalisis aplicada a infraestructuras urbanas*. Congreso Nacional del Medio Ambiente.
- Fujishima, A., & Zhang, X. (2006). *Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches*. Comptes Rendus Chimie, 9(5-6), 750-760.
- Gómez-Villalba, L., López-Arce, P., Álvarez De Buergo, M., & Fort, R. (2010). *Comportamiento Cristalino de Nanopartículas de Portlandita (Ca(OH)₂) en Condiciones de Alta Humedad Relativa*. Revista de la Sociedad Española de Mineralogía, 13, 103-104.
- Gui Yang, H., Hua Sun, C., Zhang Qiao, S., Zou, J., Liu, G., Campbell Smith, S., & Qing Lu, G. (2008). *Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets*. Nature, 453, 638-641.
- Hassan, M., Dylla, H., Mohammad, L., & Rupnow, T. (2010). *Evaluation of the durability of titanium dioxide photocatalyst coating for concrete pavement*. Construction and Building Materials, 24(8), 1456-1461.
- Ho, W. (2015). *Efficient photocatalytic degradation of NO by ceramic foam air filters coated with mesoporous TiO₂ thin films*. Chinese Journal of Catalysis, 36, 2109-2118.
- Horgnies, M., Dubois-Brugger, I., & Gartner, E. (2012). *NO_x de-pollution by hardened concrete and the influence of activated charcoal additions*. Cement and Concrete Research, 42, 1348-1355.

- Jimenez-Relinque, E., Rodriguez-Garcia, J., Castillo, A., & Castellote, M. (2015). *Characteristics and efficiency of photocatalytic cementitious materials: Type of binder, roughness and microstructure*. Cement and Concrete Research, 71, 124-131.
- Kaneko, K. (1987). *Anomalous micropore filling of nitric oxide on alpha-iron hydroxide oxide-dispersed activated carbon fibers*. Langmuir, 3(3), 357-363.
- Klose, W., & Rincón, S. (2007). *Adsorption and reaction of NO on activated carbon in the presence of oxygen and water vapour*. Fuel, 86, 203-209.
- Knoblauch, K., Richter, E., & Jüntgen, H. (1981). *Application of active coke in processes of SO₂- and NO_x-removal from flue gases*. Fuel, 60(9), 832-838.
- Kuo, W., Lin, K., Chang, W., & Luo, H. (2006). *Effects of Nano-Materials on Properties of Waterworks Sludge Ash Cement Paste*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 12(5), 702-709.
- Li, Y., Guo, Y., Zhu, T., & Ding, S. (2016). *Adsorption and desorption of SO₂, NO and chlorobenzene on activated carbon*. Journal of Environmental Sciences, 43, 128-135.
- Lisbona García, L. (2016). *Materiales fotocatalíticos y sus aplicaciones en construcción*. Universidad Politécnica de Cataluña.
- Lucas, S., Ferreira, V., & Barroso de Aguiar, J. (2013). *Incorporation of titanium dioxide nanoparticles in mortars—Influence of microstructure in the hardened state properties and photocatalytic activity*. Cement and Concrete Research 43 (2013) 112–120, 43, 112-120.
- Maggos, T., Bartzis, J., Liakou, M., & Gobin, C. (2007). *Photocatalytic degradation of NO_x gases using TiO₂-containing paint: A real scale study*. Journal of Hazardous Materials, 146, 668-673.
- Masson, R., Keller, V., & Keller, N. (2015). *β-SiC alveolar foams as a structured photocatalytic support for the gas phase photocatalytic degradation of methylethylketone*. Applied Catalysis B: Environmental, 170-171, 301-311.
- Mendoza, C., Valle, A., Castellote, M., Bahamonde, A., & Faraldos, M. (2015). *TiO₂ and TiO₂-SiO₂ coated cement: Comparison of mechanic and photocatalytic properties*. Applied Catalysis B: Environmental, 178, 155-164.
- Mills, A., & Elouali, S. (2015). *The nitric oxide ISO photocatalytic reactor system: Measurement of NO_x removal activity and capacity*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 305, 29-36.
- Mingarro Martín, F. (1996). *Degradación y conservación del Patrimonio Arquitectónico*. Universidad Complutense de Madrid.

- Nazari, A., Riahi, S., Riahi, S., Fatemeh Shamekhi, S., & Khademno, A. (2010). *Improvment the mechanical properties of the cementitious composite by using TiO₂ nanoparticles*. *Journal of American Science*, 6(4), 98-101.
- Ohama, Y., & Van Gemert, D. (2011). *Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials*. Springer.
- Ovcharov, M., Mishura, A., Shcherban, N., Filonenko, S., & Granchak, V. (2016). *Photocatalytic reduction of CO₂ using nanostructured Cu₂O with foam-like structure*. *Solar Energy*, 139, 452-457.
- Paz, Y. (2010). *Application of TiO₂ photocatalysis for air treatment: Patents' overview*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99, 448-460.
- Pérez-Nicolás, M., Balbuena, J., Cruz-Yusta, M., Sánchez, L., Navarro-Blasco, I., Fernández, J., & Alvarez, J. (2015). *Photocatalytic NO_x abatement by calcium aluminate cements modified with TiO₂: Improved NO₂ conversion*. *Cement and Concrete Research*, 70, 67-76.
- Pompeu Correa, P. (2010). *Estudio Mediante Trazadores de la Disolución de Hidratos de Cemento Portland y sus Implicaciones en la Durabilidad e Impacto Ambiental de los Materiales de Construcción*. Universitat Politècnica de Catalunya. España.
- Rodriguez-Reinoso, F., & Silvestre-Albero, J. (2016). *Activated Carbon and Adsorption*. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering.
- Ruot, B., Plassais, A., Olive, F., Guillot, L., & Bonafous, L. (2009). *TiO₂-containing cement pastes and mortars: Measurements of the photocatalytic efficiency using a rhodamine B-based colourimetric test*. *Solar Energy*, 83(10), 1794-1801.
- Shen, S., Burton, M., Jobson, B., & Haselbach, L. (2012). *Pervious concrete with titanium dioxide as a photocatalyst compound for a greener urban road environment*. *Construction and Building Materials*, 35, 874-883.
- Stanmore, B., Tschamber, V., & Brillhac, J. (2008). *Oxidation of carbon by NO_x, with particular reference to NO₂ and N₂O*. *Fuel*, 87, 131-146.
- Staub de Melo, J. V., & Trichês, G. (2012). *Evaluation of the influence of environmental conditions on the efficiency of photocatalytic coatings in the degradation of nitrogen oxides (NO_x)*. *Building and Environment*, 49, 117-123.
- Teng, H., & Suuberg, E. (1993). *Chemisorption of nitric oxide on char 2: Irreversible carbon oxide formation*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32(3), 416-423.
- Thamaphat, K., Limsuwan, P., & Ngotawornchai, B. (2008). *Phase Characterization of TiO₂ Powder by XRD and TEM*. *Kasetsart Journal: Natural Science*, 42, 357-361.

- Vulic, T., Hadnadjev-Kostic, M., Rudic, O., Radek, M., Marinkovic-Neducin, R., & Ranogajec, J. (2013). *Improvement of cement-based mortars by application of photocatalytic active Ti–Zn–Al nanocomposites*. *Cement & Concrete Composites*, 36, 121-127.
- Wang, X., Han, F., Wei, X., & Wang, X. (2010). *Microstructure and photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ film coated on an aluminum foam*. *Materials Letters*, 64, 1985-1988.
- Yuan, J., Hu, H., Chen, M., Shi, J., & Shangguan, W. (2008). *Promotion effect of Al₂O₃–SiO₂ interlayer and Pt loading on TiO₂/nickel-foam photocatalyst for degrading gaseous acetaldehyde*. *Catalysis Today*, 139, 140-145.
- Zeng, Z., Lu, P., Li, C., Mai, L., Lid, Z., & Zhang, Y. (2012). *Removal of NO by carbonaceous materials at room temperature: A review*. *Catalysis Science & Technology*, 2, 2188-2199.
- Zhang, W., Rabiei, S., Bagreev, A., Zhuang, M., & Rasouli, F. (2008). *Study of NO adsorption on activated carbons*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 83, 63-71.

Capítulo 6

Conclusiones generales y líneas futuras

CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES GENERALES Y LÍNEAS FUTURAS

6.1 CONCLUSIONES GENERALES

Las principales conclusiones extraídas de los resultados obtenidos en esta *Tesis Doctoral* son:

- La fotocatalisis heterogénea se postula como un tratamiento atractivo para la oxidación de NO_x. La fase anatasa de los fotocatalizadores basados en TiO₂ es la principal implicada en el proceso fotocatalítico, aunque una pequeña parte de rutilo en la estructura cristalina no perjudica el proceso.

- La presencia de humedad disminuye las eficiencias fotocatalíticas obtenidas. Esta disminución se atribuye a la competencia de las moléculas de agua con las del contaminante por los centros activos del fotocatalizador, lo que dificulta la ejecución del proceso de fotocatalisis.

- El tiempo de radiación se establece como parámetro primordial en la oxidación de NO para un análisis exhaustivo de la eficiencia fotocatalítica de un fotocatalizador o material fotocatalítico.

- De los catalizadores comerciales estudiados, PC500 es ligeramente mejor en ausencia de humedad (0 % HR), mientras que Kronos responde mejor a la presencia de humedad con radiación UV-Vis. Este último es también el fotocatalizador comercial con mejores resultados fotocatalíticos con radiación Vis, debido principalmente a la presencia de especies carbonáceas en su superficie. Si se degradan estas especies, la pérdida de actividad de este catalizador en este rango es completa.

- La incorporación de partículas metálicas en la superficie del fotocatalizador no siempre mejora la eficiencia fotocatalítica del proceso con radiación UV-Vis. En general aumentan significativamente su actividad en el Vis debido a que presentan mayor absorción en ese rango y disminuyen la recombinación del par e⁻/h⁺.

○ No existe un método de deposición único favorable para todos los metales estudiados. Se ha demostrado que Pd-Fdp y Au-RQ mejoran significativamente la actividad fotocatalítica de algunas pinturas comerciales cuando se deposita sobre placas de vidrio borosilicato.

○ La combinación de CA-TiO₂ mejora significativamente los resultados obtenidos únicamente con el proceso de fotocátalisis, pero los depósitos obtenidos no son adecuados para su posible aplicación.

○ Los soportes porosos se muestran como un sostén adecuado para incorporar fotocatalizadores a su superficie y actuar como filtros para limpieza de gases. Una menor porosidad del material poroso favorece el proceso fotocatalítico, atribuyéndose esta mejora a que las partículas de fotocatalizador están más distribuidas a través de los poros, siendo la incidencia de la radiación más efectiva. La unión de diferentes unidades de soporte depositado aumenta la eficiencia final del proceso. La incorporación de Kronos mejora significativamente la eficiencia fotocatalítica de P25 sobre todo con radiación Vis.

○ La incorporación de un fotocatalizador a los morteros en masa no afecta a las propiedades constructivas de los mismos. La trabajabilidad es algo más difícil, pero el tiempo de fraguado se acelera, pudiendo actuar el TiO₂ como aditivo para acelerar el fraguado. La presencia de TiO₂ provoca una disminución de la resistencia a flexión y compresión del mortero, tanto para el caso del cemento B como del G, aunque no se sitúa por debajo de la resistencia mínima exigida, 52.5 MPa. El porcentaje de hidratación y de portlandita permanecen prácticamente inalterados con la adición de TiO₂, aunque sí se aumenta la porosidad. No se ha demostrado una influencia significativa en la carbonatación al incorporar TiO₂ a los morteros. La eficiencia fotocatalítica aumenta según aumenta la masa de catalizador en los morteros en masa, viéndose afectada negativamente en presencia de humedad.

○ La disposición del fotocatalizador en una capa superficial en los morteros aumenta su eficiencia fotocatalítica, siendo un 10% de TiO₂ la relación óptima. La presencia de arena en la capa superficial también favorece el proceso de fotocátalisis.

6.2 LÍNEAS FUTURAS

La aplicación de la fotocatalisis heterogénea para la descontaminación de gases, concretamente para la oxidación de NO_x , se muestra como una alternativa atractiva para su posible aplicación. Debido a la gran problemática actual relativa a la contaminación atmosférica, el desarrollo de este campo está obteniendo importantes avances, contando en algunos casos, con apoyo no sólo de empresas sino también de Administraciones públicas. Sin embargo, la investigación debe conseguir resolver algunos aspectos que aún no han sido suficientemente estudiados. Algunos campos en los que se debería profundizar son:

- Síntesis de fotocatalizadores con actividad en todo el espectro solar con procesos menos costosos que la incorporación de metales, ya que es necesario la búsqueda de materiales más económicos que sean altamente eficientes bajo esta radiación.
- Síntesis de fotocatalizadores que favorezcan los procesos de reducción de NO_x , lo que transformaría estos compuestos en N_2 y O_2 , especies que no son perjudiciales para el medio ambiente.
- Incorporación de fotocatalizadores mejorados a diferentes materiales utilizando distintas técnicas para comparar la eficiencia real de cada una de ellas desde un punto de vista medio ambiental y económico.
- Estudio de la influencia de diferentes contaminantes gaseosos en el proceso de descontaminación, no sólo a nivel de laboratorio, sino también a escala real, lo que permitiría conocer con certeza el comportamiento de esta técnica y determinar su eficiencia real a la hora de evaluar su posible aplicación en relación a otras técnicas de descontaminación.
- Estudios experimentales reales con la aplicación de diferentes materiales con propiedades descontaminantes, lo que permitiría evaluar la aplicabilidad de esta técnica como solución para reducir la contaminación atmosférica.
- Diseño de sistemas de limpieza de gases para exteriores (túneles, extractores, chimeneas) y en interiores para la aplicación real de este tratamiento, con lo que se daría respuesta a las necesidades de descontaminación en lugares con altas concentraciones de contaminantes atmosféricos.

Anexo I

Divulgación científica

ANEXO I: DIVULGACIÓN CIENTÍFICA

La divulgación científica que ha tenido el trabajo realizado durante el desarrollo de esta *Tesis Doctoral* se resume en:

Asistencia a Congresos con póster y/o presentación oral

○ M.J. Hernández-Rodríguez, E. Pulido Melián, O.M. González-Díaz, J.M. Doña Rodríguez. *NO_x oxidation with TiO₂ photocatalysts modified with palladium*. 5th European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes. Praga, República Checa, 25-29 Junio 2017.

○ E. Pulido Melián, M.J. Hernández Rodríguez, O. González Díaz, J.M. Doña Rodríguez. *Oxidation of NO_x by photocatalysis using TiO₂, Au- TiO₂, Pt- TiO₂, Pd- TiO₂ and Ni- TiO₂*. 5th European Conference on Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes. Praga, República Checa, 25-29 Junio 2017.

○ O.M. González-Díaz, M.J. Hernández-Rodríguez, E. Pulido Melián, O. Domínguez-Santana, D. Fernández Hevía, J.M. Doña-Rodríguez. *NO_x degradation through Ni-modified TiO₂-based photocatalysts*. 9th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications. Estrasburgo, Francia, 13-17 Junio 2016. (Póster)

○ M.J. Hernández-Rodríguez, E. Pulido Melián, O. González-Díaz, J.M. Doña-Rodríguez, J. Pérez Peña. *Photocatalytic degradation of NO_x with supported TiO₂: Influence of structural characteristics of the catalysts*. Vème Workshop Euro-méditerranéen “Eau, Sédiments, Catalyse et Environnement”. Marroco, 14-16 Octubre 2014 (Póster).

○ E. Pulido Melián, M.J. Hernández-Rodríguez, R. Santana Rodríguez, J.M. Pérez Luzardo, O. González Díaz, J.M. Doña Rodríguez, D. Fernández Hevia. *Mortars with TiO₂ incorporated: Characteristics and photoactivity*. 8th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications. Tesalónica, Grecia, 25-28 Junio 2014 (Póster).

○ M.J. Hernández-Rodríguez, E. Pulido Melián, O. González-Díaz, J.M. Doña-Rodríguez, J. Pérez Peña. *Comparison of supported TiO₂ catalysts in the photocatalytic degradation of NO_x*. 8th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications. Tesalónica, Grecia, 25-28 Junio 2014 (Póster).

Artículos científicos

○ M.J. Hernández Rodríguez, E. Pulido Melián, D.C. García Santiado, O. González Díaz, J.A. Navío, J.M. Doña Rodríguez. *NO_x photooxidation with TiO₂ photocatalysts modified with gold and platinum*. Applied Catalysis B: Environmental 205 (2017) 148-157.

○ M.J. Hernández Rodríguez, E. Pulido Melián, O. González Díaz, J. Araña, M. Macías, A. González Orive, J.M. Doña Rodríguez. *Comparison of supported TiO₂ catalysts in the photocatalytic degradation of NO_x*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 413 (2016) 56–66.

○ M. Robotti, S. Dosta, C. Fernández-Rodríguez, M.J. Hernández-Rodríguez, I.G. Cano, E. Pulido Melián, J.M. Guilemany. *Photocatalytic abatement of NO_x by C-TiO₂/polymer compositecoatings obtained by low pressure cold gas spraying*. Applied Surface Science 362 (2016) 274–280.