

**EVALUACIÓN DE LA EFECTIVIDAD DEL USO DEL FOTOCATALIZADOR TiO₂
PARA LA REMOCIÓN DE GASES CONTAMINANTES TIPO NO_x EN EL AIRE**

ANDRÉS FELIPE PRADA ROJAS

**Proyecto Integral de Grado para optar al título de
INGENIERO QUÍMICO**

**Director
CÉSAR AUGUSTO QUIÑONES SEGURA
Químico**

**FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C
2021**

NOTA DE ACEPTACIÓN

Ing. Nubia Liliana Becerra Ospina

Presidente del jurado

Ing Luis A. Figueroa

Ing Orlando Castiblanco

Bogotá D.C., marzo de 2021

DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro.

Dr. MARIO POSADA GARCÍA-PEÑA

Consejero Institucional

Dr. LUIS JAIME POSADA GARCÍA-PEÑA

Vicerrectora Académica y de Investigaciones

Dra. MARÍA CLAUDIA APONTE GONZÁLEZ

Vicerrector Administrativo y Financiero

Dr. RICARDO ALFONSO PEÑARANDA CASTRO

Secretaria General

Dra. ALEXANDRA MEJÍA GUZMÁN

Decano de la Facultad de Ingenierías

Ing. JULIO CÉSAR FUENTES ARISMENDI

Director Programa de Ingeniería Química

Ing. NUBIA LILIANA BECERRA OSPINA

Las directivas de la Universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsables de los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a los autores.

DEDICATORIA

Dedico este proyecto de grado en primer lugar a Dios, por permitirme culminar mis estudios y darme la fuerza y la disciplina para poder culminar mi segunda carrera, a mis padres, que siempre han creído en mí y me han apoyado enseñado y guiado a ser una mejor persona y un excelente profesional. Finalmente, a todas las personas que me brindaron su ayuda y colaboración como amigos, compañeros y docentes.

AGRADECIMIENTOS

Infinitas gracias a Dios, por cada día alentarme a cumplir mis deseos y metas en la vida, a ti Marta Sonia Rojas Mesa que lo eres todo en mi vida, que me has apoyado, enseñado y amado como nadie en el mundo muchas gracias, mamá. Antonio Hernando Prada Reyes gracias por ser mi apoyo, mi guía, mi ejemplo a seguir, no tengo como pagarte todo lo que has hecho por mi. Los amo y los amaré infinitamente.

Igualmente, muchas gracias a mis compañeros y amigos que me escucharon, ayudaron y apoyaron cuando más lo necesité, he conocido amigos que quiero como hermanos y siempre voy a estar agradecido por su amistad.

Finalmente, y no menos importante muchas gracias a todos los docentes que han sembrado en mí, semillas del conocimiento para poder crecer como persona y como profesional. Muchas gracias por todas las enseñanzas y lecciones aprendidas porque las personas lo podremos perder todo, pero jamás perderemos el conocimiento y todo aquello que ha quedado escrito en nuestra memoria.

CONTENIDO

	Pág.
Introducción	13
Objetivos	16
1. Marco de referencia	17
1.1 Fotocatálisis heterogénea	17
1.2 Fotocatalizador: TiO ₂	23
2. Estado del arte del uso del fotocatalizador de TiO ₂ para la remoción de gases contaminantes tipo NO _x en el aire	26
2.1 Investigaciones relevantes	26
2.2 Estado del arte del fotocatalizador TiO ₂ para la remoción de gases contaminantes tipo NO _x en el aire.	29
2.3 Estado del arte del fotocatalizador TiO ₂ modificado para la remoción de gases contaminantes tipo NO _x en el aire.	33
3. Metodologías usadas para la realización de materiales fotocatalíticos mediante recubrimientos con TiO ₂	41
3.1 Método de mezclado	41
3.2 Método spray coating	45
3.2.1 Método Spray coating con gas frío a bajas presiones	48
3.3 Método de impregnación	49
3.4 Método sol-gel	51
3.4.1 Proceso en base alcohol	52
3.4.2 Proceso en base agua	52
3.5 Método de fotoreducción	54
3.6 Método dip coating	56
4. Variables que influyen en la remoción de contaminantes no _x en el aire bajo el uso del fotocatalizador TiO ₂	60
4.2 Fuente e intensidad de radiación	67
4.3 Humedad relativa	74
4.4 Tasa de flujo y adsorción de los contaminantes de NO _x .	78
Conclusiones	81
Bibliografía	83

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Proceso fotocatalítico de descontaminación del aire	18
Figura 2. Esquema del proceso de excitación de un semiconductor	19
Figura 3. Mecanismo de oxido-reducción en el proceso fotocatalítico	21
Figura 4. Estructura cristalina de los polimorfos de TiO_2	24
Figura 5. Investigaciones por año sobre la remoción de NO_x con TiO_2	28
Figura 6. Documentos totales sobre la remoción de NO_x con TiO_2 por área del conocimiento	28
Figura 7. Documentos totales sobre la remoción de NO_x con TiO_2 por países	29
Figura 8. Ilustración esquemática del reactor fotocatalítico para la remoción de NO	42
Figura 9. Configuración de medición para la degradación fotocatalítica de NO_x	44
Figura 10. Asfalto fotocatalítico en pruebas de campo	46
Figura 11. Diseño cilindro fotocatalítico (Auto CAD)	47
Figura 12. Sistema fotocatalítico esquemático para la degradación de los NO_x	55
Figura 13. Representación gráfica de la técnica dip coating	57
Figura 14. Isotermas de adsorción-desorción (a) y distribución de tamaños de poro (b).	61
Figura 15. Concentraciones de NO y NO_2 para las microesferas y el P25	63
Figura 16. Efectividad de los fotocatalizadores de TiO_2 y TiO_2 /arcilla en la remoción de NO_x .	65
Figura 17. Variación en la conversión de los NO_x vs Temperatura	66
Figura 18. Resultados de la degradación fotocatalítica de los NO_x para el asfalto en pruebas de laboratorio.	68
Figura 19. Concentraciones de NO_x en las pruebas de campo	69
Figura 20. Degradación de NO para luz ultravioleta (UV) y visible (VIS)	70
Figura 21. Degradación de los NO_x a diferentes intensidades de radiación UV-A	72
Figura 22. Concentraciones de NO y NO_2 utilizando microesferas de TiO_2 (B)	75
Figura 23. Degradación de NO vs tiempo con diferentes grados de HR	77
Figura 24. Porcentaje de remoción y tasa de remoción de los NO_x	80

LISTA DE ABREVIATURAS

ACPM	Aceite Combustible Para Motores
Au	Oro
AOP	Procesos de Oxidación Avanzado
BET	Área de Superficie de Brunauer-Emmett-Teller
°C	Grados Celcius
C	Carbono-Reducción Química
CdS	Sulfuro de Cadmio
CeO₂	Dióxido de Cerio
CFD	Dinámica de Fluidos Computacional
CH₄	Metano
CO	Monóxido de Carbono
COV	Compuestos orgánicos volátiles
CO₂	Dióxido de Carbono
Cu	Cobre
CNT	Nanotubos de Carbono
DRS	Espectros de reflectancia difusa UV-Vis
Eu	Europio
Fe	Hierro
G	Gramo
LP-CGS	Aspersión de gas frío a baja presión
LEBM	Proceso de molienda de bolas de baja energía
m²	Metro cuadrado
min	Minutos
mol	Moles
MTBE	Metilbutiléter
N₂	Nitrógeno Molecular
Ni	Niquel
NO	Monóxido de Nitrógeno
NO_x	Oxidos de Nitrógeno
NO₂	Dióxido de Nitrógeno
NH₃	Amoniáco
O₂	Oxígeno molecular
ppm	Partes por millon
P	Fotodeposición
Pal	Paligorskita
Pt	Platino
PCO	Reacciones de oxidación fotocatalítica
PL	Espectroscopia de Fotoluminiscencia
S	Azufre
SO₂	Dióxido de Azufre
SO_x	Oxidos de Azudre
SCR	Reducción catalítica selectiva
TiO₂	Dióxido de Titanio
TDP	Técnicas de Desorción Programada por Temperatura
TEM	Microscopía Electrónica de Transmitancia

TGA	Termogravimetría
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta- Visible
V₂O₅	Pentóxido de Vanadio
W	Tungsteno
WO₃	Trióxido de Tungsteno
XRD	Difracción de rayos X
XPS	Espectroscopia de Fotoelectrones de rayos X
ZnO	Óxido de Zinc
ZrO₂	Dióxido de Zirconio
ZnS	Sulfuro de Zinc

RESUMEN

La investigación se enfocó en la evaluación de la efectividad del uso del fotocatalizador TiO_2 para la remoción de contaminantes NO_x en el aire. Inicialmente se realizó una revisión bibliográfica que incluyó una corta bibliometría, así como algunos de los estudios más relevantes sobre la remoción de NO_x con TiO_2 y TiO_2 modificado. Asimismo, se identificaron las principales metodologías para la realización de materiales fotocatalíticos mediante recubrimientos con TiO_2 entre las cuales se encuentran los métodos de mezclado, spray coating, impregnación, sol-gel y dip coating, entre otros. Se describieron algunos de los procedimientos experimentales para la realización de los materiales fotocatalíticos y del proceso fotocatalítico que permite la remoción de los contaminantes. Finalmente se determinó que el proceso de fotocatalisis no sólo depende de las metodologías de deposición del fotocatalizador ó de las propiedades del fotocatalizador como porosidad y área superficial, sino también variables externas como las condiciones ambientales. Se estableció que las variables fundamentales a analizar en los procesos de fotocatalisis son: las características fisicoquímicas del fotocatalizador, la fuente e intensidad de radiación, la presencia de humedad relativa (HR) y la tasa de flujo y adsorción de los contaminantes NO_x .

Palabras clave: Fotocatalisis, dióxido de titanio, remoción, NO_x , metodologías, radiación, humedad relativa.

INTRODUCCIÓN

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 NOx son contaminantes atmosféricos que pueden provocar numerosas reacciones químicas perjudiciales, por lo que su eliminación debe ser una prioridad [9]. Por otro lado, los NOx contribuyen a la contaminación fotoquímica del aire, dando lugar al llamado “smog fotoquímico”. Término que hace referencia a una mezcla compleja de productos que se forman a partir de la interacción de la luz solar con dos de los compuestos principales de los gases de escape de los automóviles, monóxido de nitrógeno e hidrocarburos. “Su interacción en presencia de la luz solar da lugar a la formación de nieblas altamente oxidantes que han provocado episodios de contaminación muy graves en el pasado, en grandes ciudades como Tokio o Los Ángeles”[10].

En zonas urbanas, aproximadamente el 50% de las emisiones de NOx se produce por combustión en los motores de los vehículos, siendo otras fuentes de emisión las centrales eléctricas y otras fuentes industriales. Los niveles elevados de NOx además de influir en los niveles de ozono (contaminante secundario que se genera en la atmósfera por reacción de NO₂ y precursores gaseoso orgánicos), y en la formación de lluvia ácida, pueden perjudicar la salud pública afectando especialmente el sistema respiratorio [11].

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 práctica 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 NOx, mediante su conversión fotoquímica a nitratos, compuestos solubles que pueden ser arrastrados por el agua de lluvia o riego. Las concentraciones de NOx 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 PTAR (Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales) » [12].

La oxidación fotocatalítica de NOx se considera ventajosa debido a las condiciones de reacción favorables, implementación a gran escala, utilización de luz solar y bajo costo. “El uso de procesos fotocatalíticos para la oxidación de gases tóxicos inorgánicos ha ganado mucha atención y se han propuesto numerosos semiconductores como fotocatalizadores. Hasta la fecha, el TiO₂ ha sido reconocido como uno de los fotocatalizadores más prometedores debido a sus propiedades únicas, como una fuerte capacidad de oxidación, estabilidad térmica y química y bajo costo”. [13]

“Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento han sido los óxidos semiconductores y dentro de ellos, el TiO₂ en diferentes formas y preparaciones. El dióxido de titanio es capaz de producir pares electrón - hueco por absorción de luz en el ultravioleta cercano (UV)” [14]. Además de poseer una alta fotorreactividad se trata de un material poroso y con una gran área superficial lo que favorece la actividad fotocatalítica [15].

Las razones expuestas anteriormente enfocan este trabajo en la evaluación de la efectividad del fotocatalizador TiO₂ para la remoción de gases contaminantes tipo NOx abordando diferentes investigaciones, metodologías para la realización de materiales fotocatalíticos, y las variables más importantes que afectan la remoción de los NOx en el aire.

Este documento está dividido en seis capítulos. El primer capítulo corresponde al marco de referencia. En el segundo capítulo se realiza el estado del arte del uso del fotocatalizador TiO₂ para la remoción de NOx en el aire. El tercer capítulo identifica las diferentes metodologías empleadas para la realización de materiales fotocatalíticos mediante recubrimientos con TiO₂. En el cuarto capítulo se establecen las variables que influyen en la remoción de los contaminantes NOx bajo el uso del fotocatalizador TiO₂. Finalmente, en el capítulo cinco y seis se muestran las conclusiones y recomendaciones respectivamente. Combinar de una manera integrada estos seis capítulos permite

determinar un enfoque completo sobre la efectividad de usar TiO_2 para la remoción de contaminantes NO_x en el aire.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la efectividad del uso del fotocatalizador TiO_2 para la remoción de contaminantes tipo NO_x en el aire.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Elaborar el estado del arte del uso del fotocatalizador TiO_2 para la remoción de gases contaminantes tipo NO_x en el aire.
- Identificar las metodologías usadas para la realización de materiales fotocatalíticos mediante recubrimientos con TiO_2 .
- Establecer las variables que influyen en la remoción de gases contaminantes tipo NO_x en el aire bajo el uso del fotocatalizador TiO_2 .

1. MARCO DE REFERENCIA

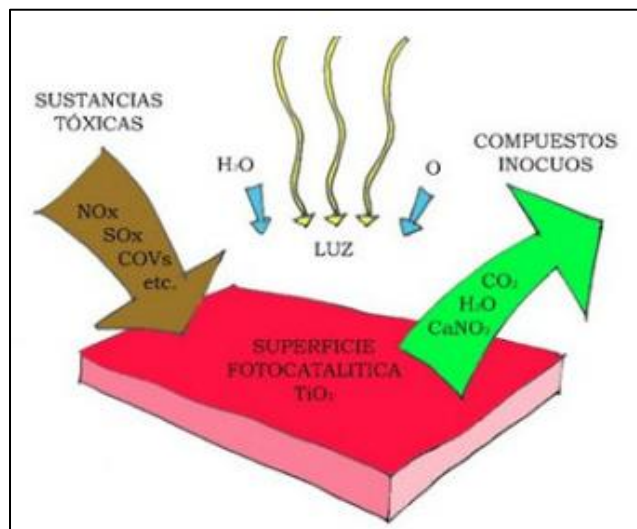
1.1 Fotocatálisis heterogénea

Para hablar sobre fotocatalisis, se debe mencionar la descontaminación propia de la naturaleza. Pues de manera similar a la fotosíntesis, mediante luz solar, la fotocatalisis elimina CO₂ para generar materia orgánica. A su vez, suprime contaminantes habituales en el ambiente, tales como NO_x, SO_x y COVs a través de un proceso de oxidación activado por la energía solar tal cual como se ilustra en la Figura 1 [16]. Los óxidos de nitrógeno (NO_x) como el monóxido de nitrógeno (NO), el óxido nitroso (N₂O), y el dióxido de nitrógeno (NO₂), son los principales promotores de la lluvia ácida, el smog fotoquímico, el efecto invernadero y agente reductor en la ozonósfera, con la consecuente destrucción de la capa de ozono.

Los NO_x son peligrosos contaminantes del aire liberados en la atmósfera como resultado de los procesos de combustión. El bióxido de nitrógeno es un gas café-rojizo con olor penetrante, corrosivo para materiales y tóxico para humanos. Otro óxido, el NO₂ afecta la salud: puede agravar las enfermedades respiratorias crónicas, dañar las membranas de las células en el tejido pulmonar y reducir el paso del aire [17].

Figura 1.

Proceso fotocatalítico de descontaminación del aire



Nota: La Figura 1 representa el proceso fotocatalítico al cual ingresa luz y sustancias tóxicas presentes en el aire los cuales se convierten en compuestos inocuos. Tomado de: P. Caballero Pelaéz, “Pinturas fotocatalíticas. Descontaminación y limpieza de túneles,” 2019. <https://www.obrasurbanas.es/pinturas-fotocataliticas-tuneles/> (accessed May 09, 2020)

“La fotocatalisis heterogénea involucra la absorción directa o indirecta de energía radiante (UV o visible) por un sólido (catalizador o sustrato), que generalmente es un óxido semiconductor de banda ancha. Donde, en la región entre las fases del sólido excitado y la solución (interface gas-sólido), tienen lugar reacciones redox que pueden propiciar la remoción de los contaminantes” [19].

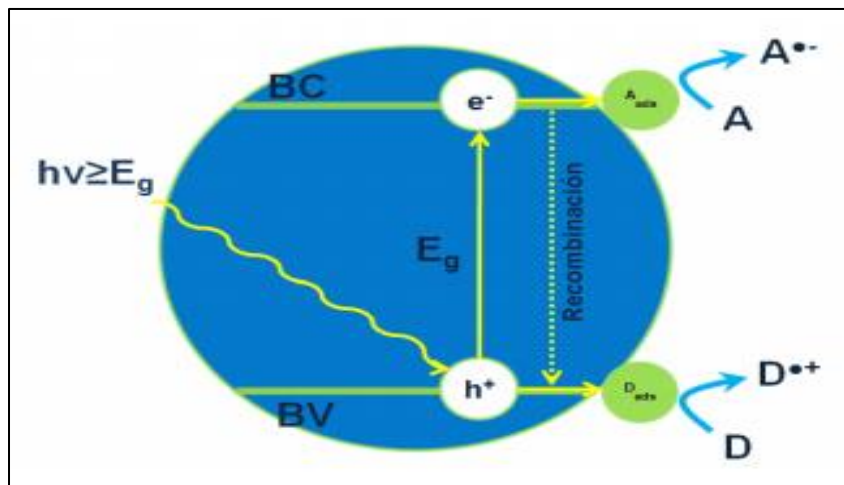
«El proceso inicial consiste en la generación de pares electrón-hueco en las partículas del semiconductor. Si la energía absorbida por el sólido semiconductor ($h\nu$) es igual o

mayor a la energía del salto de banda del semiconductor (E_g), se promoverá un electrón (e^-) de su banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC) generándose una vacancia electrónica o hueco (h^+) en su BV. Los electrones que llegan a la banda de conducción pueden desplazarse dentro de la red del semiconductor, de la misma manera que lo hacen los huecos que han dejado la banda de valencia » [20].

La Figura 2 esquematiza el proceso de excitación de un semiconductor por acción de radiación electromagnética con energía igual o superior a la de su energía de banda prohibida.

Figura 2.

Esquema del proceso de excitación de un semiconductor



Nota. La Figura 2 representa el esquema de los procesos que experimenta una partícula de sólido semiconductor tras ser irradiado con una energía igual o superior a su banda de energía prohibida (E_g) Tomado de: E. L. hipólito, "Purificación de aire mediante oxidación fotocatalítica de gases contaminantes NOx: estudio de los fotocatalizadores TiO_2 y ZnO ," pp .21 2015.

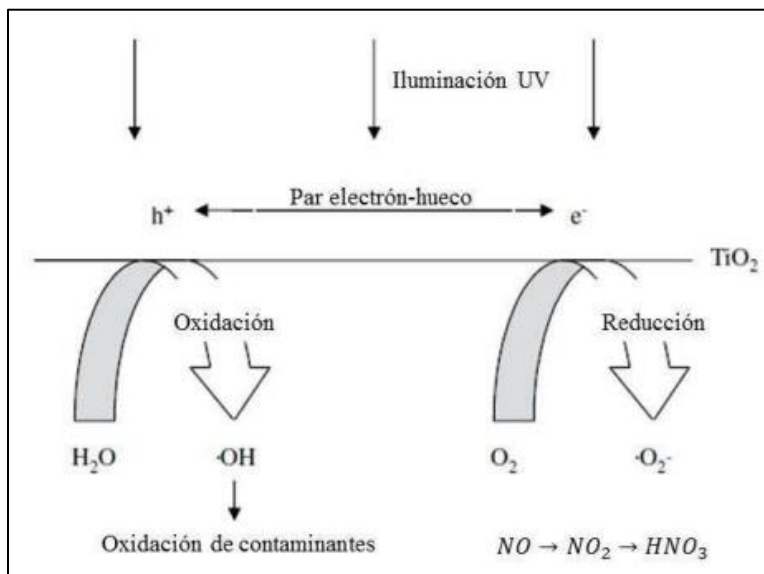
El par electrón-hueco generado puede migrar separadamente a la superficie del sólido y reaccionar por separado con especies adsorbidas allí. Sin embargo, el par fotogenerado puede experimentar, paralelamente, un proceso de recombinación que da lugar a

reacciones redox sobre la superficie del catalizador. “Los electrones excitados y los huecos tienden a recombinarse rápidamente, disipando la energía previamente adsorbida en forma de calor. Este proceso puede ocurrir tanto en la superficie como en el interior de la partícula” [19].

«Recientemente, para la purificación de aire mediante la remoción de NO_x, se presentan diversas alternativas de fotocatalisis heterogénea; tales como: foto-descomposición, foto-SCR y foto-oxidación. En donde las dos primeras alternativas se basan en la reducción química de los gases contaminantes con el fin de convertir de NO_x a N₂ y productos secundarios. De otro modo, el objetivo de la foto-oxidación se remite a la conversión completa de gases NO_x hasta NO_3^- , como la transformación de NO a HNO₃ a través de la formación de HNO₂ y NO₂ » [9]. El mecanismo principal de descomposición se muestra en la Figura 3.

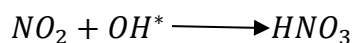
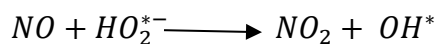
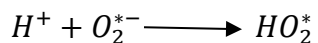
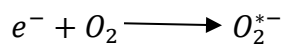
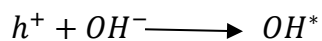
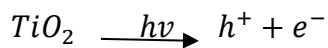
Figura 3.

Mecanismo de oxido-reducción en el proceso fotocatalítico



Nota. En la parte inferior derecha se presenta el mecanismo de oxidación de NO cuando se utiliza TiO_2 . Tomado de: M. J. H. Rodríguez, "Eliminación de NO_x mediante fotocatalisis heterogénea Tesis Doctoral," 2017 pp.33

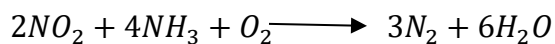
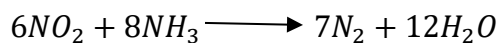
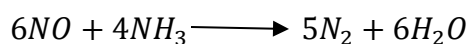
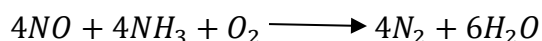
Las reacciones principales que ocurren en el proceso de foto-oxidación son las siguientes:



“El OH⁻, H⁺ y O₂ están disponibles en el aire circundante. Después de completar estas reacciones, los gases NO_x nocivos pueden transformarse en nitratos solubles en agua y luego pueden ser arrastrados por la lluvia o el rociado de las calles”. [21] Durante todo el proceso, solo se necesita energía solar para desencadenar las reacciones fotocatalíticas, en las que el fotocatalizador TiO₂ permanece inalterado para que la función de remoción de NO_x sea duradera.

Por otra parte, para convertir los NO_x en compuestos menos nocivos para la salud de las personas y disminuir los impactos ambientales, se puede tener en cuenta la vía de la fotoreducción catalítica selectiva (SCR- por sus siglas en inglés). El proceso SCR es una manera muy atractiva para la remoción de NO_x ya que convierte los gases contaminantes a N₂. Este proceso tiene lugar en la superficie de un fotocatalizador y es necesaria solamente la presencia de un agente reductor y la radiación de la luz. Los agentes reductores que generalmente se seleccionan para este proceso son el NH₃ o hidrocarburos y dependiendo de cual se elija variarán consecuentemente las condiciones del proceso. [22]

Para amoníaco las principales reacciones del proceso SCR de NO_x son:



Las 4 anteriores reacciones describen la reducción de NO y NO₂ con NH₃ como agente reductor en presencia o ausencia de oxígeno. «El exceso de oxígeno puede provocar una disminución de la selectividad en la formación de N₂ y puede influir en la formación de N₂O o incluso provocar la oxidación del amoníaco en NO o NO₂. Consecuentemente, el oxígeno juega un papel importante en la reducción de NO y NO₂. La primera de las reacciones presentadas es la vía preferida en el proceso SCR si se puede mantener la relación estequiométrica adecuada entre NH₃, NO_x y O₂ ». [22]

“De las alternativas mencionadas con anterioridad, la foto-oxidación de óxidos de nitrógeno presenta una eficiencia de 95% en la eliminación de este tipo de gases contaminantes, además, no requiere el uso de reactivos adicionales ni altas temperaturas de reacción. Es favorable a condiciones ambientales ($T=25^{\circ}\text{C}$, $P=1\text{bar}$, atmósfera de aire) y la oxidación de NO a NO_2 es un proceso termodinámicamente favorecido” [19]. Cabe recordar que la finalidad de la foto-oxidación es la conversión de NO_x hasta la formación de iones nitrato (NO_3^-), por lo que se requiere la presencia de un fotocatalizador bajo radiación UV o visible.

1.2 Fotocatalizador: TiO_2

Son diversos los materiales con propiedades aptas para desempeñarse como catalizador y desarrollar reacciones fotosensibilizadas, como, por ejemplo, TiO_2 , ZnO , CdS , óxidos de hierro, WO_3 , ZnS , SrTiO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, entre otros. “ No obstante, en los últimos 30 años el TiO_2 en su forma cristalina de anatasa, ha sido el semiconductor con mayor relevancia para la fotocatálisis, especialmente las estructuras mesoporosas de titanio”[17].

“Su importancia radica en las ventajas que proporciona: buena resistencia química y a la fotocorrosión, alta fotoactividad y estabilidad térmica, baja temperatura de operación y toxicidad, así como bajo consumo de energía, bajo costo relacionado con la abundancia de titanio (0.44% de la corteza de la Tierra), excelente transmitancia óptica y alto índice de refracción”[9].

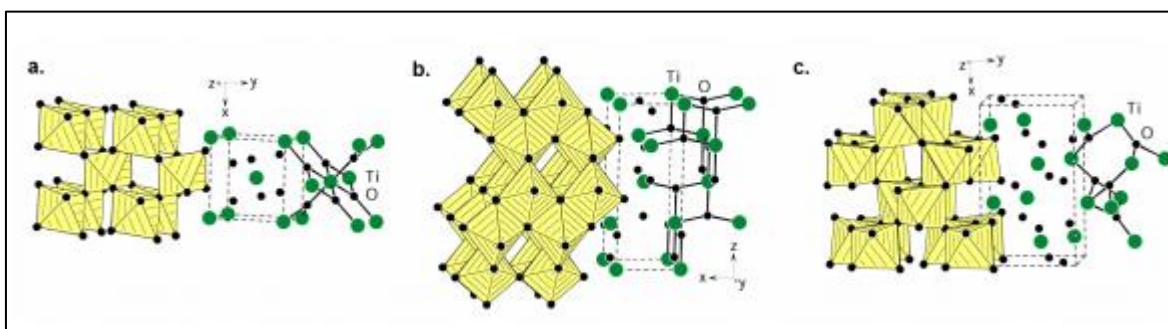
El dióxido de titanio (TiO_2) es un sólido blanco que pertenece a la familia de los óxidos metálicos de transición con un marcado carácter iónico que consiste en iones Ti_4^+ y O_2^- , ampliamente utilizado como pigmento; también se emplea en textiles, productos farmacéuticos, cosméticos o en alimentación. Sumado a esto, es suministrado en celdas solares, baterías, dispositivos electroquímicos, sensores de gas y por su puesto en celdas fotoelectroquímicas. Para poder aplicar el TiO_2 , se debe considerar la morfología, el porcentaje del tamaño de partícula, la distribución del tamaño, la composición de las fases, la porosidad de los polvos de titania y la cristalinidad [19].

«Posee cuatro polimorfos: anatasa (tetragonal), rutilo (tetragonal), brookita (ortorrómbica) y TiO_2 (B) (monoclínico). Además de estos polimorfos, a altas presiones se han obtenido dos polimorfos adicionales derivados de la estructura rutilo; TiO_2 (II)

(estructura tipo PbO₂) y TiO₂ (H) (estructura tipo holandita). Las tres formas cristalinas (anatasa, rutilo y brookita) mostradas en la figura 4 con sus respectivas estructuras, se diferencian por la distorsión del octaedro TiO₆ y por los patrones de ensamblaje de las cadenas octaédricas. Rutilo y anatasa son las únicas formas con 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» [9].

Figura 4.

Estructura cristalina de los polimorfos de TiO₂



Nota. La Figura 4 representa las estructuras cristalinas de los polimorfos de TiO₂: a. rutilo, b. anatasa y c. brookita. Tomado de: E. L. hipólito, "Purificación de aire mediante oxidación fotocatalítica de gases contaminantes nox: estudio de los fotocatalizadores TiO₂ y ZnO," pp.31. 2015.

De acuerdo con datos calorimétricos, el rutilo es el polimorfo de TiO₂ más estable termodinámicamente en un amplio rango de temperatura (temperaturas altas) y a presiones mayores de 60 Kbar. Sin embargo, es importante destacar que la diferencia presentada en los valores de energía de Gibbs ($4-20 \frac{KJ}{Kmol}$) entre los polimorfos de TiO₂ es pequeña y sugiere que los demás polimorfos pueden ser metaestables a condiciones ambientales. Por otro lado, el tamaño de partícula contribuye a la estabilidad de los polimorfos de TiO₂. En este sentido, cuando el tamaño de partícula disminuye lo suficiente (<14 nm), el valor de la energía de Gibbs de rutilo es mayor que el de la anatasa. De otro modo, la brookita es el polimorfo menos estable y con la menor actividad

fotocatalítica, pues solo es estable a bajas temperaturas; mientras que la anatasa es relativamente estable a bajas temperaturas [17].

2. ESTADO DEL ARTE DEL USO DEL FOTOCATALIZADOR DE TiO₂ PARA LA REMOCIÓN DE GASES CONTAMINANTES TIPO NO_x EN EL AIRE

El presente capítulo expone una detallada revisión bibliográfica de diferentes investigaciones que estudian la remoción de óxidos de nitrógeno, conocidos como gases contaminantes tipo NO_x en el aire a partir del uso del fotocatalizador TiO₂. Describiendo de forma general las diferentes metodologías usadas en la modificación del material que mejoran su actividad fotocatalítica, así como las variables que influyen en la remoción de estos contaminantes.

2.1 Investigaciones relevantes

La contaminación atmosférica es uno de los principales problemas ambientales más importantes a nivel mundial, atribuido por diferentes fuentes de contaminación como el consumo industrial y doméstico de combustibles fósiles, fuentes naturales, agrícolas, tecnológicas o emisiones emitidas por vehículos que usan combustibles derivados del petróleo [23], los cuales generan un gran número de contaminantes tales como CO, SO_x, NO_x, COV, MP, CH₄, CO₂ entre otros. Provocando efectos relacionados al calentamiento atmosférico, estrés biológico, aumento del nivel del mar, así como afectaciones en la salud y el bienestar de los seres vivos al impactar el aire que respiramos, el agua y los alimentos que consumimos [24]. Para atender a esta problemática, diversos investigadores han estudiado en los últimos 30 años el uso del fotocatalizador de TiO₂, al ser el semiconductor más utilizado en aplicaciones fotocatalíticas gracias a su alta actividad, bajo costo y toxicidad [2].

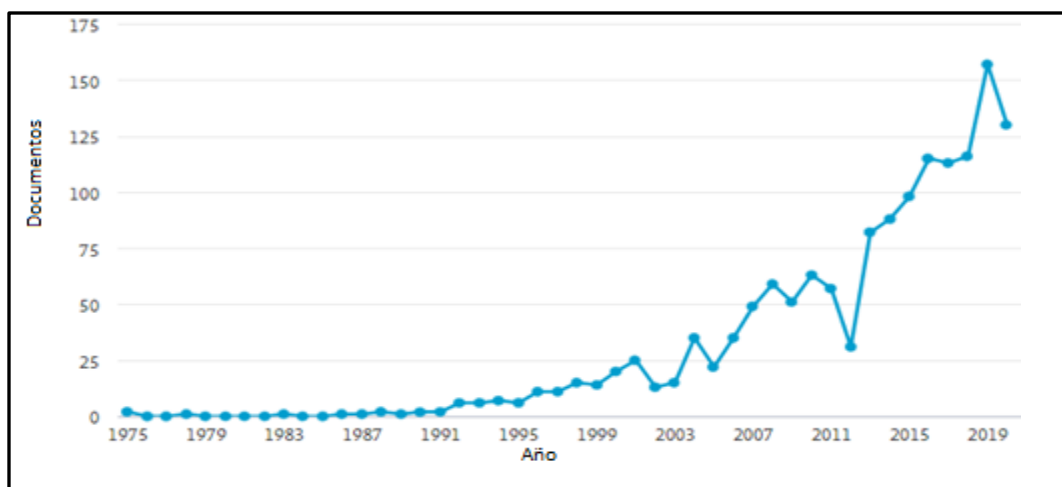
Para la metodología de búsqueda de información se utilizaron algunas bases de datos como Scopus, ScienceDirect, Scielo, Springer Link, IOPscience y Ebsco Host, entre otras. Conjuntamente, para el desarrollo de la presente investigación se hizo uso de palabras claves como fotocatalisis, NO_x y TiO₂, y en menor medida palabras como metodologías, radiación, adsorción y humedad relativa, tanto en idioma español como en idioma inglés, las cuales facilitaron adquirir información relacionada con los objetivos planteados, confiable y científicamente aceptada. Contemplando un total de 59

documentos, en los que se incluyen principalmente artículos científicos, tesis de pregrado, maestría y doctorado.

Se denotó un crecimiento continuo en el número de registros de artículos científicos que investigan la remoción de los gases contaminantes tipo NO_x a partir de TiO₂ como se ilustra en la Figura 5, llegando incluso a alcanzar un total de 157 documentos publicados en el año 2019. Adicionalmente se presenta que cerca del 45,5% de los estudios publicados se encuentran relacionados en las áreas de ingeniería química y química con un total de 1365 documentos, seguido por el área de ingeniería y medio ambiente como se muestra en la Figura 6. Exhibiendo que el estado actual de las investigaciones en su mayoría se da en el área de ingeniería química, al enfocarse en el estudio y el diseño de nuevos materiales y tecnologías ambientalmente amigables, para la descontaminación del medio ambiente. Igualmente se evidencia que la remoción de gases contaminantes tipo NO_x a partir de TiO₂, ha sido un tema de minuciosa investigación en países como China, Japón, Sur Corea y Estados Unidos. Siendo China uno de los países con mayor tendencia en el número de documentos publicados sobre esta temática, con un total de 585 documentos (Figura 7). Al ser el país que más contaminó el aire del planeta en el año 2019, debido a su alto nivel de emisiones provenientes de fuentes fósiles como el petróleo, el carbón y el gas natural usados en su amplio mercado [25]. Así mismo los países como Japón, Corea del Sur y Estados Unidos mostraron un número importante de investigaciones sobre la remoción de óxidos de nitrógeno a partir de TiO₂ al 2020, con un total de 149, 142 y 122 publicaciones respectivamente; al ser países con un alto desarrollo industrial, urbanístico y comercial [26].

Figura 5.

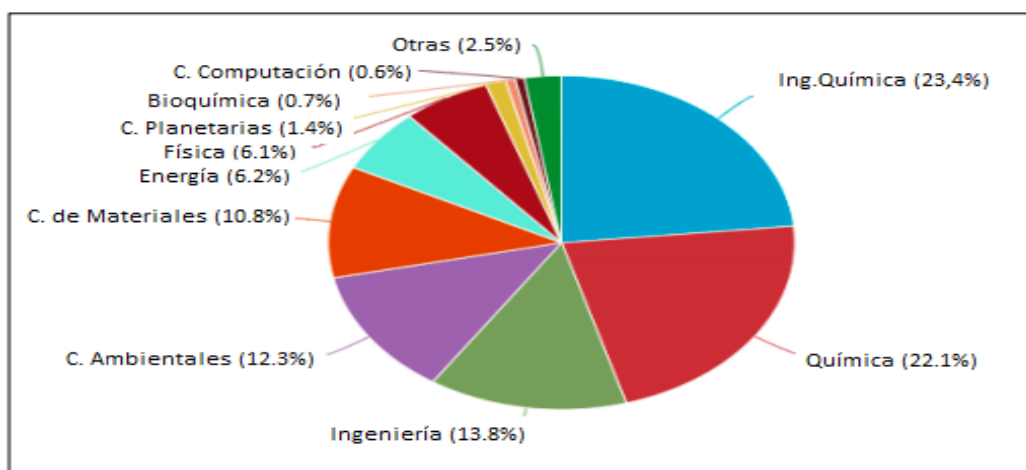
Investigaciones por año sobre la remoción de NOx con TiO₂



Nota. Documentos totales sobre la remoción de NOx por año Tomado de: SCOPUS. Análisis de resultados. Documentos por año. [En línea] [Consultado 3, septiembre, 2020]. Disponible en base de datos Scopus.

Figura 6.

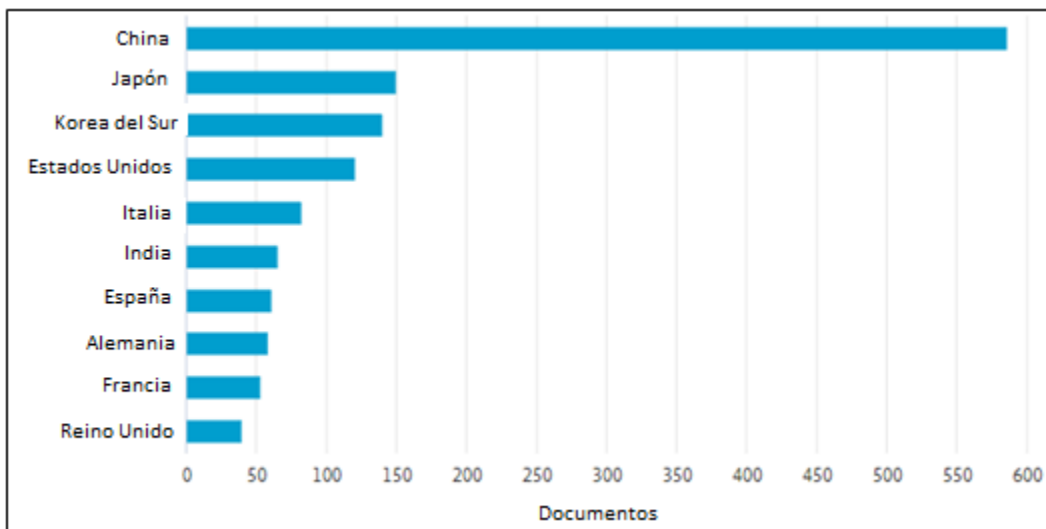
Documentos totales en porcentaje sobre la remoción de NOx con TiO₂ por área del conocimiento



Nota. Porcentaje de documentos sobre la remoción de NOx con TiO₂ por área del conocimiento Tomado de SCOPUS. Análisis de resultados. Documentos por área del conocimiento. [En línea] [Consultado 3, septiembre, 2020]. Disponible en base de datos Scopus.

Figura 7.

Documentos totales sobre la remoción de NO_x con TiO₂ por países



Nota. La figura representa la cantidad de documentos para la remoción de NO_x por países Tomado de: SCOPUS. Análisis de resultados. Documentos por países. [En línea] [Consultado 3, septiembre, 2020]. Disponible en base de datos Scopus.

2.2 Estado del arte del fotocatalizador TiO₂ para la remoción de gases contaminantes tipo NO_x en el aire.

Uno de los fotocatalizadores más investigados hasta el momento han sido los óxidos semiconductores como el TiO₂. Tal es el caso de A. Mittal et al, quienes estudiaron los procesos avanzados de oxidación con el uso de TiO₂ asistido por semiconductores, al ser un método de fácil realización que permite la completa mineralización de los contaminantes, la generación de productos inocuos, así como la ausencia de limitación en la transferencia de masa. Iniciando por la reacción de absorción de fotones de la energía apropiada por las nanopartículas de TiO₂, seguido de la generación de portador de carga, la producción de especies reactivas de oxígeno, la recombinación del portador de carga y finalmente la disociación de contaminantes orgánicos [27]. A pesar de que la radiación solar puede ser usada en la activación de un catalizador en las aplicaciones

fotocatalíticas funcionales directas, se exponen problemas en el material como su desactivación y la necesidad de irradiar con luz UV el material al no acoplarse su band gap con la luz solar. Es por ello que las recientes investigaciones se enfocan en trabajar TiO_2 nanoestructurado o modificado con otros materiales semiconductores o metales de transición, con el fin de mejorar la eficiencia del proceso fotocatalítico [15].

Otro de los investigadores que estudiaron el uso de TiO_2 para la remoción de óxidos de nitrógeno molecular NO_x fueron Wenguang Fan et al, al desarrollar asfalto fotocatalítico activado por luz visible y fabricado mediante la incrustación de dióxido de titanio sobre la superficie del asfalto con un tratamiento térmico adecuado. Realizando caracterizaciones del material mediante espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis y microscopía electrónica de barrido, con la finalidad de estudiar la superficie y las propiedades de absorción de la luz. Igualmente los autores mostraron que la remoción de los gases contaminantes tipo NO_x con el uso del asfalto fotocatalítico, resulta ser un método viable para la remoción de este tipo de contaminantes y que su proceso de fabricación se puede optimizar para hacer asfalto fotocatalítico altamente efectivo, duradero y rentable según el análisis paramétrico [21].

Adicionalmente se ha estudiado la fotocatalisis para neutralizar los oxidos de nitrógeno de vehículos que utilizan ACPM como expone David Normando Durango Moncayo y Juan José Galindez Gámez. Quienes evaluaron la eficiencia del fotocatalizador en un proceso de combustión de un motor a escala laboratorio que generaba los contaminantes tipo NO_x . Diseñando e implementando un sistema fotocatalítico mediante una reacción de foto-oxidación bajo luz UV, que fija los NO_x al fotocatalizador de TiO_2 para reducir la concentración de estos contaminantes. Además de realizar un control específico en el ducto de escape de los gases NO_x a partir de un diseño que proporcionó tanto las condiciones adecuadas para la reacción del TiO_2 como el registro de las mediciones en las concentraciones del contaminante sin registros de pérdida del mismo. Llegando a concluir que el porcentaje de remoción del dióxido de nitrógeno fue de aproximadamente del 41,1% y evidenciando que los óxidos de nitrógeno llegaron a convertirse en nitratos y nitritos en fases líquidas y sólidas. Cabe mencionar que la remoción de los contaminantes NO_x resulta ser más efectiva, debido a que la emisión del ducto es

controlada, es decir, se asegura que todo el flujo presente una mejor área de contacto con el catalizador [28].

Asímismo el uso del fotocatalizador TiO_2 para la remoción de gases tipo NO_x en vehículos que usan como combustible Diesel, Beatrice A. Atzl, Maximilian Pupp y Marco Rupprich mencionan que los esfuerzos hacia la reducción de estos contaminantes en el aire incluyen la reducción catalítica selectiva, los convertidores catalíticos y el rediseño de los motores para hacerlos más eficientes. No obstante, los autores se centraron en la oxidación fotocatalítica basándose en la oxidación de los NO_x a nitratos con el uso del fotocatalizador de TiO_2 y radiación UV. Para ello, se revisitó con dióxido de titanio el interior de un reactor de serpentina, irradiando diferentes intensidades de luz UV para controlar la reducción fotocatalítica de los gases de escape de un motor diesel independiente de 4 tiempos. Las tasas de conversión se calcularon utilizando la concentración de entrada y la concentración después de un cierto incremento en el tiempo, arrojando como resultado una variación entre el 13,7% y 37,3% que depende directamente de la humedad relativa (HR) y la irradiancia [29].

Los óxidos semiconductores de TiO_2 igualmente presentan una mejor capacidad de oxidación en los procesos fotocatalíticos cuando es asistida térmicamente, sin embargo, los materiales tienden a desactivarse cuando son expuestos a condiciones ambientales desfavorables, como el incremento de la HR. De acuerdo con He Ma, Changhua Wang y Songmei Li, el uso del fotocatalizador comercial P25 TiO_2 presentó una reducción en la selectividad hacia el NO_2 al pasar del 95,02% al 58,33% cuando la HR aumentaba de un 20 % a un 80%. No obstante, las microesferas porosas de TiO_2 sintetizadas en el estudio, mostraron una selectividad del 99% y una baja reducción en la selectividad del material con un 96,81% a una HR del 80%. Como resultado, la alta tolerancia a la HR de las microesferas de TiO_2 , se atribuye a su fuerte capacidad de desorción del agua y la fácil adsorción del O_2 a temperaturas elevadas, reflejando que el radical superóxido es la principal especie activa para la oxidación de los NO_x [30].

Otras de las variables que afectan la actividad fotocatalítica del TiO_2 son los flujos máxicos, la radiación UV y la HR según Cezar Augusto Casagrande, Wellington Longuini Repette y Dachamir Hotza. Los cuales trabajaron diferentes concentraciones de

nanopartículas de TiO_2 , teniendo en cuenta las diversas condiciones medio ambientales anteriormente mencionadas y las propiedades del material en estado fresco y endurecido. Las muestras de cemento recubiertas con TiO_2 fueron almacenadas en un cuarto controlado a 25°C , con una HR del 60% por 2 años, asegurando la hidratación completa del cemento. Dando a conocer que el uso de una mayor cantidad de nanopartículas de TiO_2 en la mezcla fresca, reducirá la trabajabilidad del cemento. Asimismo la resistencia a la flexión expuso un ligero aumento en los valores, pero no el suficiente como para indicar un cambio en el rendimiento de las propiedades mecánicas del cemento. En cuanto a las pruebas fotocatalíticas, los resultados presentaron que un incremento en la tasa de flujo del contaminante NO_x permitió una mayor tasa de degradación con un porcentaje de remoción cercano al 80%. Con respecto a la HR, un aumento provocó una disminución en la eficiencia y la velocidad de degradación del contaminante NO_x , sin embargo, una mayor intensidad en la radiación UV-A logró mejorar el proceso fotocatalítico. Finalmente la concentración de nanopartículas de TiO_2 en el cemento resultó ser menos influyente en la reacción de fotocatalisis en comparación con las condiciones ambientales [31].

Por su parte Xiaomin Xie, Chenrui Hao, Yue Huang y Zhen Huang desarrollaron un modelo de dinámica de fluidos computacional (CFD) con las reacciones de oxidación fotocatalítica (PCO), implementada en la simulación numérica para la reducción de contaminantes tipo NO_x a partir de un recubrimiento de TiO_2 en la calle urbana del cañón. Para ello se estudiaron los efectos de la HR (10-90%) e irradiancia ($10\text{-}40 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$) al presentar un gran impacto en las reacciones de PCO, por ende, cuando la irradiancia aumentó de $10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ a $40 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, la conversión promedio de NO y de NO_2 aumentó del 1,35% al 3,70% y del 2,43% al 4,31% respectivamente. Consecuentemente la conversión promedio del NO y NO_2 disminuyó del 5,11% al 2,54% y del 5,60% al 3,25%, respectivamente, cuando la HR varió del 10% al 90%. Con respecto a las concentraciones medias del NO y el NO_2 en la calle cañón con revestimiento de TiO_2 , se redujeron en un 3,70% y 4,31% correspondientemente, dejando en claro la efectividad del uso del TiO_2 en la disminución de la concentración de los óxidos de nitrógeno [32].

Paralelamente Lijun Liao et al, señalaron que la oxidación fotocatalítica se menciona entre los métodos de la química verde para el desarrollo sostenible, el cual ha sido utilizado tanto para oxidar carbono como para convertir los gases contaminantes tipo NOx en N₂ de varias formas, con la posibilidad de combinar ambas reacciones. Para ello los autores estudiaron el potencial de oxidación fotocatalítica del carbono utilizando mezclas de gases reactivos en concentraciones de NO en ppm, además de O₂. Cabe resaltar que los investigadores observaron que el carbono negro se puede fotooxidar selectivamente a CO₂ usando NO en ausencia de O₂ según publicación previa, razón por la cual la conversión de NO a N₂ es mayor. De este modo los investigadores obtuvieron resultados prometedores que muestran tasas de oxidación de todas las partículas de carbono mejoradas, además de la reducción del NO selectivamente a N₂ en presencia de O₂. Además, se ha demostrado la fotoactividad del TiO₂ comercial y modificado en presencia de agentes reductores de sacrificio como el NH₃, el CO o de hidrocarburos reductores de cadena corta, así como en el área de nanotecnología. Al ser un método potencialmente sostenible para la preparación de una variedad de materiales de carbono, como nanotubos de carbono oxidados y óxido de grafito en el proceso de oxidación fotocatalítica [33].

Es así como la fotocatalisis heterogénea se muestra como una alternativa eficaz para la remoción de los gases contaminantes tipo NOx en el aire, que, de acuerdo a los estudios publicados, dan una visión clara del uso de TiO₂ como uno de los fotocatalizadores más eficientes. Sin embargo, es necesario modificar este material para ampliar su funcionalidad ya sea a partir de la incorporación de partículas metálicas u otros materiales que puedan ser posteriormente aplicados a escala real [9].

2.3 Estado del arte del fotocatalizador TiO₂ modificado para la remoción de gases contaminantes tipo NOx en el aire.

El fotocatalizador TiO₂ ha recibido una gran atención en diversas aplicaciones para la purificación del aire, especialmente en la eliminación de gases contaminantes tipo NOx, COV, entre otros. Pese a esta realidad, se ha establecido como la actividad del fotocatalizador puede mejorarse significativamente mediante su inmovilización sobre

sustratos adecuados como minerales inorgánicos, sílice porosa, hidroxiapatita, materiales adsorbentes como el carbón activado o cocatalizadores como semiconductores, grafeno, óxido de grafito reducido, entre otros. Una de estas investigaciones es la de N. Todorova et al, quienes fabricaron y examinaron materiales fotocatalíticos compuestos de sustrato mineral y TiO_2 en una relación de peso 1:1; determinando la oxidación y eliminación de óxidos nítricos. Para ello, se utilizaron TiO_2 P25 comercial (Evonik-Degussa) y P25 modificado con urea como componentes fotocatalíticamente activos, seleccionando minerales inorgánicos (kunipia talk e hidrotalcita), como materiales de soporte gracias a su estructura en capas y su alta capacidad de adsorción de los gases contaminantes tipo NO_x . La difracción de rayos X y la microscopía electrónica de barrido revelaron la estructura binaria de los compuestos y la dispersión homogénea del fotocatalizador en los sustratos. Del mismo modo, el comportamiento fotocatalítico de los materiales en la oxidación y la eliminación de los gases contaminantes tipo NO_x , fueron investigados bajo irradiación de luz UV y luz visible, exhibiendo que los materiales compuestos presentaron una actividad fotocatalítica superior a la del TiO_2 sin modificar bajo ambos tipos de irradiación, registrando una actividad de luz visible significativa para los compuestos que contenían TiO_2 modificado con urea. Entre los diferentes sustratos, la hidrotalcita provocó el mayor incremento en la remoción de los gases tipo NO_x , cuyos resultados se relacionaron directamente con la mejor dispersión del TiO_2 y la actividad sinérgica de los sustratos como adsorbedores de NO_x [34].

Otro de los minerales usados con TiO_2 es la paligorskita (Pal), compuesto que permite generar tanto una mayor actividad fotocatalítica como una mejor remoción de los gases contaminantes tipo NO_x . Tal es el caso de Wangwang Xie et al, investigadores que prepararon una serie de catalizadores de $\text{CeO}_2\text{-WO}_3\text{-Pal/TiO}_2$ con diferentes proporciones de Pal. Presentando que el catalizador preparado mediante el método de impregnación con $\text{CeO}_2\text{-WO}_3\text{-20\%Pal/TiO}_2$, mostró un rendimiento mayor para la reducción catalítica selectiva de los gases contaminantes NO_x con NH_3 . Del mismo modo los autores identificaron que la conversión de NO podría alcanzar el 82% a 240°C y mantenerse por encima del 92% en el rango de $280\text{--}400^\circ\text{C}$. De acuerdo con las pruebas de $\text{NH}_3\text{-TPD}$, la acidez superficial del catalizador $\text{CeO}_2\text{-WO}_3\text{-20\% Pal/TiO}_2$ aumentó,

mejorando la adsorción del NH_3 en la reacción de reducción catalítica. Además, a través de XRD, XPS, espectros Raman y caracterizaciones TEM, se sugirió que las especies activas cerio y tungsteno se dispersaron uniformemente en la superficie de Pal, importante para la mejora del rendimiento del proceso [35].

Por su parte S. Raja & M. S. Alphin utilizaron una serie de soportes catalíticos compuestos por TiO_2 -CNT (nanotubos de carbono), preparados en una proporción constante de TiO_2 -CNT, mediante el método de precipitación. El cual sintetiza el catalizador $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ -CNT modificado con Fe, para la reducción catalítica selectiva (SCR) de NO_x con NH_3 . Las características estructurales y superficiales del catalizador preparado se investigaron mediante los métodos de medición del área de superficie Brunauer-Emmett-Teller (BET), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS), microscopía electrónica de barrido (SEM) y técnicas de desorción programada por temperatura (TPD). En términos de actividad catalítica, el catalizador $\text{VFe}_3\text{TiC}_{10}$ presentó un mejor rendimiento de SCR, con una eficiencia de conversión del 95% a 250°C y del 98% a 300°C de NO_x . Asimismo, el estudio expuso una mejora en el rendimiento debido a una elevada superficie de oxígeno quimisorbido en la superficie del catalizador por las especies de Fe añadidas, que promueven la actividad de SCR. Los resultados de la actividad catalítica mostraron que la adición de CNT al soporte de TiO_2 mejoró la actividad SCR del catalizador a bajas temperaturas de reacción, además de proporcionar una mejor resistencia al SO_2 [36].

Es importante tener en cuenta las metodologías para la realización de los fotocatalizadores de TiO_2 modificados, tal como el método sol-gel explicado por Yuanzhen Liu et al, quienes desarrollaron un catalizador de Cu/TiO_2 con adición de Eu para la SCR de NO_x con NH_3 . Las pruebas de actividad revelaron que el catalizador $\text{Cu Eu}/\text{TiO}_2$ -0,15 expuso un rendimiento óptimo de eliminación de NO_x en un amplio rango de temperatura ($150\text{--}300^\circ\text{C}$), junto con una excelente tolerancia al SO_2 . De acuerdo con el análisis de caracterización, se exploró la relación entre el rendimiento de NH_3 -SCR y las características fisicoquímicas de las muestras, exhibiendo que la adición de Eu sobre el catalizador Cu/TiO_2 contribuyó en la formación de una gran cantidad de Cu^{2+} , oxígeno adsorbido y sitios ácidos en la superficie del catalizador. Adicionalmente la aplicación de

Eu sobre Cu/TiO₂ favoreció la generación de sustancias NO_x y NH₃ activadas y adsorbidas en la superficie del catalizador, lo que conduciría al proceso NH₃-SCR mediante el mecanismo Langmuir-Hinshelwood (L-H) de manera eficaz [37].

Otra metodología ampliamente usada es la fotodeposición, estudiada por Yao-Hsuan Tseng y Bo-Kai Huang mediante la fabricación de un fotocatalizador de TiO₂ modificado con níquel, utilizando partículas de Degussa-P25 TiO₂ y cloruro de níquel. Los análisis físicos fueron realizados a partir de XPS, XRD, TEM y espectroscopía de fotoluminiscencia (PL), que ilustraron cambios en las partículas después de la modificación con níquel. Observando que el Ni no ingresa en la red cristalina del TiO₂, por el contrario el Ni se dispersa uniformemente sobre la superficie del fotocatalizador, mejorando la intensidad de los espectros PL. Asimismo el TiO₂ modificado con 0,1% mol de Ni, exhibió dos veces la actividad de eliminación de los gases contaminantes NO_x comparado con el TiO₂ sin modificar bajo iluminación UV. Cabe resaltar que el contenido de Ni en el proceso de fotodeposición juega un papel importante en la afinidad por las moléculas de NO_x, la tasa de recombinación del par electrón-hueco y el contenido de sitios activos en la superficie de TiO₂, afectando las propiedades ópticas y fotocatalíticas [38].

De manera similar M.J. Hernández Rodríguez et al depositaron Au y Pt sobre la superficie del TiO₂ mediante fotodeposición y reducción química para la fotooxidación de NO bajo diferentes condiciones de radiación y humedad. Para ello todos los catalizadores fueron realizados sobre placas de borosilicato 3.3, utilizando una técnica de recubrimiento por inmersión conocida como dip coating. Estos fotocatalizadores modificados se caracterizaron mediante análisis XRD, espectros de reflectancia difusa UV-vis (DRS), mediciones BET, TEM y XPS. A partir de los resultados de XPS se encontró que Pt⁰ y especies de Pt oxidadas coexisten en las muestras obtenidas por fotodeposición y reducción química. En el caso del Au, a pesar de que también se detectaron otros estados de oxidación, el estado de oxidación dominante para ambos catalizadores es el Au⁰. Los resultados TEM presentaron que la mayoría de las partículas de Au-C están por debajo de 5 nm, mientras que para Au-P las nanopartículas son un poco más grandes. Con irradiación UV, los catalizadores modificados con Pt no muestran ninguna mejora

significativa en la oxidación fotocatalítica de NO, en comparación con el P25 no modificado. Para el Au, ambos fotocatalizadores modificados (Au-P y Au-C) superan la eficacia fotocatalítica del P25 sin modificar, donde el compuesto de Au-C muestra resultados ligeramente mejores. Finalmente la incorporación de metales sobre el TiO₂ aumenta su actividad en la región visible [39].

Otra de las metodologías usadas para la modificación del TiO₂ es la aspersion de gas frío a baja presión (LP-CGS) explicada por M. Robotti et al, para la realización de un catalizador de TiO₂ con carbono(C-TiO₂) modificado con un polímero. Para producir los revestimientos novedosos, se mezcló C-TiO₂ con un material dúctil, el polímero ECTFE, mediante un proceso de molienda de bolas de baja energía (LEBM). El sistema LEBM permite el anclaje mecánico de pequeños agregados de TiO₂ alrededor de las grandes partículas poliméricas dúctiles. Mediante ese método los autores lograron formar un revestimiento adherido, con buen acoplamiento mecánico entre la mezcla triturada con bolas y el sustrato. Las pruebas fotocatalíticas mostraron que los recubrimientos LP-CGS nanopartículas de TiO₂, fotodegradaron activamente el NO y el subproducto NO₂. Sin embargo en comparación con una pintura comercial fotocatalítica, los recubrimientos preparados por los autores mejoraron el rendimiento fotocatalítico para la degradación de los NO_x [40].

En cuanto a N. Todorova et al, realizaron películas delgadas de ZnO/TiO₂ en diferentes proporciones sobre un sustrato de cuarzo, mediante los métodos sol-gel y dip coating. Las películas porosas de ZnO/TiO₂ se crearon mediante la modificación de las soluciones precursoras con PEG 2000 y Pluronic F127, con el fin de lograr una mayor actividad fotocatalítica en la oxidación de NO_x. Adicionalmente los investigadores demostraron que las películas de TiO₂ puro y ZnO consistían en Anatasa de TiO₂ y Wurtzita hexagonal ZnO respectivamente. Las películas de ZnO / TiO₂ con una relación de solución inicial 1:1 y 2:1 mostraron una estructura amorfa, cuya cristalinidad de las películas aumentaban con la modificación. Los espectros UV-Vis ilustraron como la adición de modificadores provocó una menor transmitancia para las películas compuestas de TiO₂ puro y ZnO/TiO₂, con el fenómeno de ser más prominente cuando se agregó Pluronic F127. Asimismo las películas de TiO₂ exhibieron una morfología suave, aunque las

películas de ZnO y óxidos mixtos presentaron una ondulación después de la modificación. De las películas no modificadas, el TiO₂ puro exhibió la mayor actividad fotocatalítica en la oxidación de NO_x y la presencia del componente ZnO condujo al deterioro de la actividad. Mientras que la película porosa de ZnO/TiO₂ modificada con Pluronic (con una relación 1:3) exhibió la mayor oxidación de NO_x entre todas las películas investigadas. Los resultados se asociaron con la morfología porosa de las películas obtenidas por modificación de la superficie y acoplamiento del fotocatalizador de TiO₂ con el segundo semiconductor ZnO, en una proporción específica [41].

Por otro lado, Javier Hernández Fernandez llevó a cabo su investigación a partir de la síntesis y caracterización del TiO₂-Au, mediante los métodos de sol-gel y deposición-precipitación como segunda técnica de modificación. El porcentaje del metal utilizado fue de 0,3, 0,5, 0,7, 1,0 y 3,0%, con la finalidad de obtener catalizadores calcinados a 300°C y activados mediante flujo de H₂. La caracterización de los materiales se llevó a cabo a partir de las técnicas BET, XRD, adsorción de N₂, desorción de N₂, TEM, termogravimetría (TGA), espectroscopía UV-Vis. El seguimiento de la evaluación fotocatalítica se llevó a cabo por espectroscopía de infrarrojo con el uso de gases como el NO y el metilterbutiléter (MTBE), los cuales son contaminantes precursores del ozono troposférico. En cuanto a los resultados, el autor obtuvo materiales con un área de superficie en el orden de 160 m²/g, buena distribución de Au y partículas del orden de 5nm mediante la técnica de deposición-precipitación con urea. Del mismo modo el catalizador referencia TiO₂ presento una conversión cercana al 70% para el NO en un periodo de 60 min, mientras que para el MTBE se presenta una conversión del 100% en un tiempo de 16 min. A pesar de esto, los catalizadores modificados con Au mostraron los mejores resultados en presencia del NO con una conversión del 96% en un periodo de 60 min y de 100 % de conversión para el MTBE en un intervalo de 4 min [17].

Con respecto a Daily Maria Gallegos Florez en su investigación titulada. “Estudio de la actividad fotocatalítica de un recubrimiento TiO₂-TEOS sobre el sillar por el método de spray coating en la degradación de gases NO_x”, estudió un sistema de nano recubrimientos TEOS-TiO₂, compuesto por tetraetilortosilicato TEOS y TiO₂ en diferentes números de capas, a partir de la técnica de pulverización o también conocida

como “spray coating” en probetas de sillar. Evaluando su capacidad de eliminación de gases contaminantes tipo NO_x y realizando previamente mediciones con el uso del colorante naranja de metilo para determinar la efectividad de los sistemas de recubrimientos. Igualmente, el autor desarrolló protocolos para la elaboración de soles compuestos por TiO₂ y TEOS mediante el método de sol-gel, con la finalidad de determinar la viabilidad de las soluciones y la estabilidad de capa. Una vez se comprobó la viabilidad de ambos soles, el autor realizó la impregnación en los sustratos de ignimbrita (sillar), para ser divididos en dos grupos con respecto a la cantidad de capas de TEOS aplicadas ya sea entre 10 y 15 capas de TEOS y 5 capas de TiO₂ para cada grupo. Las mediciones de actividad fotocatalítica en degradación de naranja de metilo a 3ppm se realizaron con medidas de absorbancia UV-Visible de 0,47 a 507 nm bajo iluminación de una lámpara que simula la radiación solar (Newport 50-500 W) durante dos horas y media. Obteniéndose resultados prometedores de degradación del sustrato 15TEOS-5TiO₂, de hasta un 55,73% del colorante. Del mismo modo el estudio monitoreó la mitigación de gases NO_x (NO+NO₂) a partir de un analizador de quimioluminiscencia AC-32 M. Environment S.A., siguiendo las pautas de la norma ISO 22197-1:2007. Consiguiendo un mayor efecto con el sustrato 10TEOS-5TiO₂ al presentar una degradación del 87% [20].

Finalmente, Anuj Mittal et al, aclararon que los procesos de oxidación avanzados (AOP), son un enfoque fotocatalítico versátil para degradar varios contaminantes ambientales. Entre muchos fotocatalizadores utilizados en AOP como ZnO, TiO₂, ZrO₂, ZnS, CdS; el TiO₂ es el material semiconductor que mejor se adapta para la remoción de contaminantes, al ser un fotocatalizador de banda ancha que absorbe en el espectro UV, pero poco eficiente bajo irradiación solar. Para mejorar la eficiencia fotocatalítica, la banda de absorción del fotocatalizador debe modificarse de tal manera que conduzca a la máxima absorción en el espectro solar, por ende, el dopado de no metales tales como N, C, P y S, entre otros. Desplaza el borde de la banda de los semiconductores hacia la región visible, aumentando la absorción de fotones y mejorando sucesivamente la eficacia fotocatalítica. Por esta razón los autores se centraron en el efecto del dopaje no metálico sobre las propiedades y la actividad fotocatalítica del TiO₂. De la misma manera exploraron la influencia de varios aspectos, como el procedimiento de síntesis, la fuente

de dopaje, la concentración de dopante, la calcinación, entre otros; hacia la alteración de las propiedades y la eficacia fotocatalítica del TiO_2 dopado con no metales [27].

Son numerosos los estudios que se han realizado para evaluar la remoción de contaminantes tipo NO_x en el aire a partir de TiO_2 sin modificar y modificado. Asimismo, las investigaciones presentadas tienen como fin determinar las metodologías usadas para la realización de los fotocatalizadores y establecer las variables que afectan el proceso.

3. METODOLOGÍAS USADAS PARA LA REALIZACIÓN DE MATERIALES FOTOCATALÍTICOS MEDIANTE RECUBRIMIENTOS CON TiO₂

Conocer las metodologías y técnicas utilizadas para la realización de materiales fotocatalíticos recubiertos con TiO₂ sin modificar y modificados, es uno de los aspectos a considerar durante el proceso de remoción de los gases contaminantes en el aire tipo NO_x como se expone a continuación.

3.1 Método de mezclado

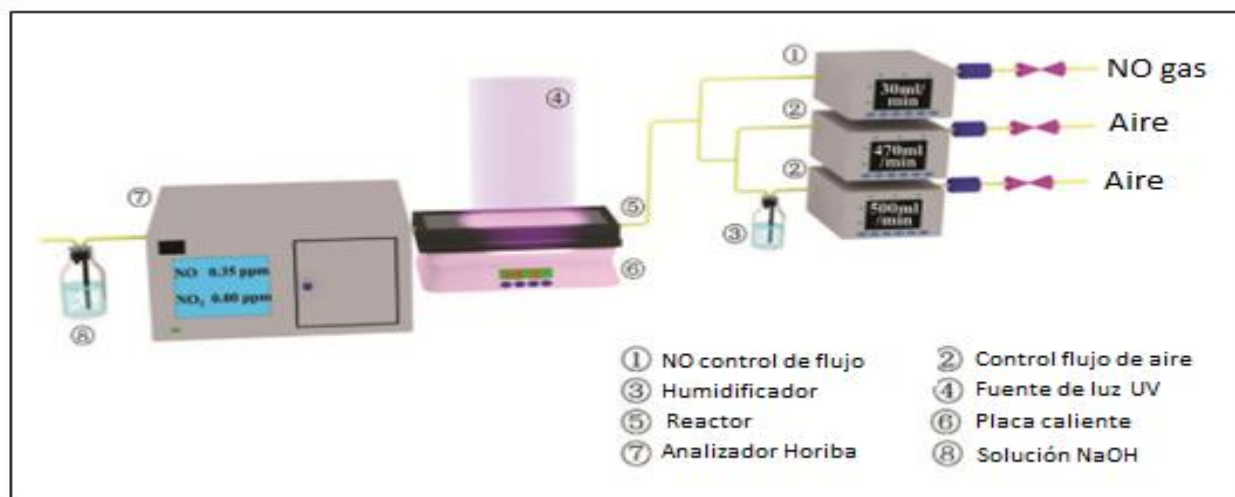
Es una de las técnicas más sencillas utilizadas a partir de la mezcla de un material catalítico con uno de soporte, un claro ejemplo de esto se presenta en la publicación de He Ma et al, quienes desarrollaron un fotocatalizador con alta cristalinidad y área superficial de TiO₂, sintetizado en forma de microesferas y asistido térmicamente. Para ello los autores prepararon las microesferas de TiO₂ a partir de la mezcla de 0,8 ml de TiCl₄ en un vaso de precipitado de plástico que contenía 45 g de hielo, además de 5 ml de NH₃ acuoso, 60 ml de agua desionizada y 10 ml de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) en el mismo. Una vez el hielo se disolvió por completo, se adicionó a la mezcla 0,5 g de ácido glicólico (C₂H₄O₃) y se llevo a calentamiento en un horno a 80°C, formando un gel que fue disuelto con 50 ml de agua desionizada y 2 ml de H₂SO₄ gota a gota. Posteriormente la solución resultante se dispuso en una autoclave de acero inoxidable revestido con teflón y se calentó a 160°C durante 50 min hasta dejar enfriar la misma, permitiendo obtener un material sólido de color blanco justo después de centrifugar la solución, la cual fue lavada consecutivamente con agua desionizada y etanol para eliminar el ácido residual y otras impurezas. Finalmente el polvo húmedo se secó a 80°C durante la noche (Figura 5), generando un material que no sólo facilitó la desorción del agua, sino también permitió inhibir la recombinación de cargas a temperaturas elevadas, lo que consecuentemente supondría una mejora en el rendimiento del proceso de remoción de contaminantes tipo NO_x [30].

El anexo A presenta la preparación de las microesferas de TiO₂ realizadas por He Ma et al en un diagrama de flujo para tener una comprensión esquemática del proceso

En cuanto al experimento fototérmico catalítico, He Ma et al llevaron a cabo el desarrollo investigativo del mismo en un reactor rectangular continuo a 60°C sobre una placa caliente, como se muestra en la Figura 8. Suministrando NO comprimido mediante un cilindro de gas diluido con una corriente de aire puro total de 1 L/min dentro de un reactor de acero inoxidable. En el centro del reactor se colocaron dos piezas de vidrio limpio de 6,5 x 6,5 cm² revestidas con 80 mg del catalizador. Adicionalmente se dispusieron de forma vertical cuatro lámparas halógenas de tungsteno comerciales de 1 mW/cm² de intensidad y 365 nm de longitud de onda central sobre el reactor para dar inicio a la reacción de fotocatalisis. Las concentraciones de NO y NO₂ se midieron continuamente cada minuto mediante un monitor de contaminación del aire (Horiba APNA-370) [30].

Figura 8.

Ilustración esquemática del reactor fotocatalítico para la remoción de NO



Nota. La Figura 8 representa el proceso fotocatalítico para la remoción de NO Tomado de: H. Ma, C. Wang, S. Li, X. Zhang, and Y. Liu, “High-humidity tolerance of porous TiO₂(B) microspheres in photothermal catalytic removal of NO_x,” *Chinese J. Catal.*, vol. 41, no. 10, pp. 1622–1632, 2020, doi: 10.1016/S1872-2067(19)63508-4.

En cuanto a la investigación de Beatrice A. Atzl et al, los investigadores usaron el método de mezclado con un material aglutinante conocido como SILIKOPHEN P40/W. Resina de metiletilpolisiloxano emulsionada en isobutanol y xileno (en una proporción de 1:3)

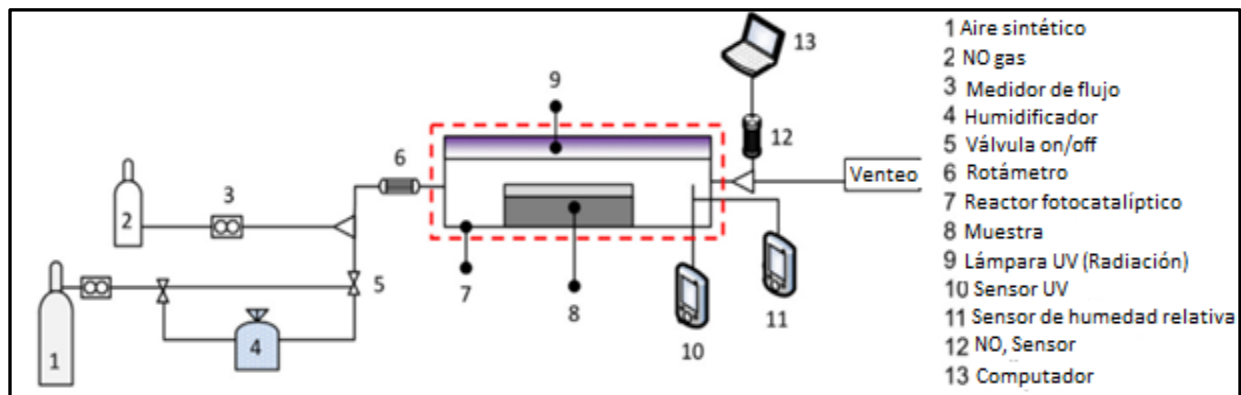
que consta de aproximadamente del 50% de compuestos volátiles orgánicos (COV), resistente a temperaturas de hasta 350°C en pigmentos estables que permitió lograr una mayor fijación sobre el sustrato. Para esto el reactor se revistió mezclando 5 ml de SILIKOPHEN P4/W en 35 ml de agua desmineralizada, agitando vigorosamente la solución hasta generar un recubrimiento uniforme en el reactor. Seguido, los autores eliminaron los residuos presentes en el reactor para luego ser dispuesto en un horno a 105°C durante 5 min, dando como resultado una superficie pegajosa en las paredes del mismo. Adicionalmente se preparó una solución de 5 ml de polvo TiO₂ anastasa (área superficial específica de 45-55 m²/g y un diámetro de partícula de 25 nm) y 35 ml de agua desmineralizada, con la finalidad de disponer el contenido del reactor para ser agitado y vaciado. Cabe mencionar que el reactor se agita una vez más cubriendo toda la superficie interna del mismo, vertiendo el contenido restante y dejando secar el reactor en un horno a 105°C durante 45 min hasta enfriar. Logrando así una buena fijación del fotocatalizador que permitió conseguir una mayor degradación de los contaminantes tipo NO_x [29].

Existen otras aplicaciones para el uso de materiales fotocatalíticos como expone César Casagrande et al, al desarrollar un cemento comercial fotocatalítico a partir de TiO₂ P25 en proporciones de 3, 5, 7 y 10% en el cemento. El cual consistía en una mezcla de 80% Anatasa y 20% Rutilo de acuerdo a los resultados presentados en la caracterización del material bajo XRD, igualmente los investigadores determinaron que el tamaño promedio de partícula y el área específica BET era de 20 nm y 50 ± 10 m²/g respectivamente. Para la preparación del cemento fotocatalítico se mezclaron en seco las nanopartículas de TiO₂ con el mortero en polvo durante 2 min, logrando una mezcla homogénea. Una vez obtenida la mezcla, se añadió agua al mortero y se homogenizó nuevamente la misma en un mezclador de mortero durante 5 min para medir así las propiedades en estado fresco cuando la mezcla se encontraba lista. Posteriormente las muestras se moldearon y se curaron durante 1 día en una habitación controlada a 25 ± 2°C y una HR de 60 ± 5%, para luego ser curadas a 25 ± 2°C bajo más del 99% de HR en una habitación húmeda durante los siguientes 6 días antes de ser transferidas a una habitación controlada a 25 ± 2°C y una HR de 60 ± 5%, durante 2 años de hidratación del cemento. Tiempo en el cual se aseguró la hidratación de todo el cemento y la prevención de cambios en la microestructura del material [31].

Asimismo, César Casagrande et al, emplearon para el análisis de la degradación de los contaminantes tipo NOx un fotorreactor, un cilindro con aire sintético (79,5 vol% N₂ y 20,5 vol% O₂) y con NO de 500 ppmv (partes por millon por volumen), además de un humidificador de aire, dos flowmeter y controladores de caudal a lo largo de la tubería como se aprecia en la Figura 9. Del mismo modo fueron conectadas atenuadores para ajustar la radiación de las lámparas de 30W con una radiación UV-A a 315-400 nm, sensores termohigrómetro digital acoplado a la cámara con el fin de medir la HR del aire y sensores UV-A configurado para medir la radiación. La adquisición de datos se realizó mediante un analizador de gas NOx (Madur, modelo GA-12) con una resolución de 0,1 ppmv, acoplado a la tubería posterior del fotorreactor [31].

Figura 9.

Configuración de medición para la degradación fotocatalítica de NOx



Nota. La Figura 9 representa todos los equipos e instrumentos necesarios para la realización del proceso fotocatalítico Tomado de: C. A. Casagrande, W. L. Repette, and D. Hotza, "Effect of environmental conditions on degradation of NOx gases by photocatalytic nanotitania-based cement mortars after long-term hydration," *J. Clean. Prod.*, vol. 274, no. x, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.123067.

3.2 Método spray coating

Otra de las técnicas más utilizadas en la elaboración de materiales fotocatalíticos es el método spray coating empleado por los autores Wenguang Fan et al. Quienes realizaron asfalto fotocatalítico activado mediante luz solar con un tratamiento térmico especial a partir de dos fotocatalizadores de TiO_2 modificado con carbono (C- TiO_2) y TiO_2 convencional P25. Comparando las cargas óptimas al agregarse con el asfalto y analizando el rendimiento en la remoción de contaminantes NO_x a partir de pruebas en una cámara de laboratorio. Cabe resaltar que el método de recubrimiento fotocatalítico fue adaptado a un asfalto real de pavimento con la finalidad de evaluar la viabilidad y la efectividad del mismo en aplicaciones del mundo cotidiano [21].

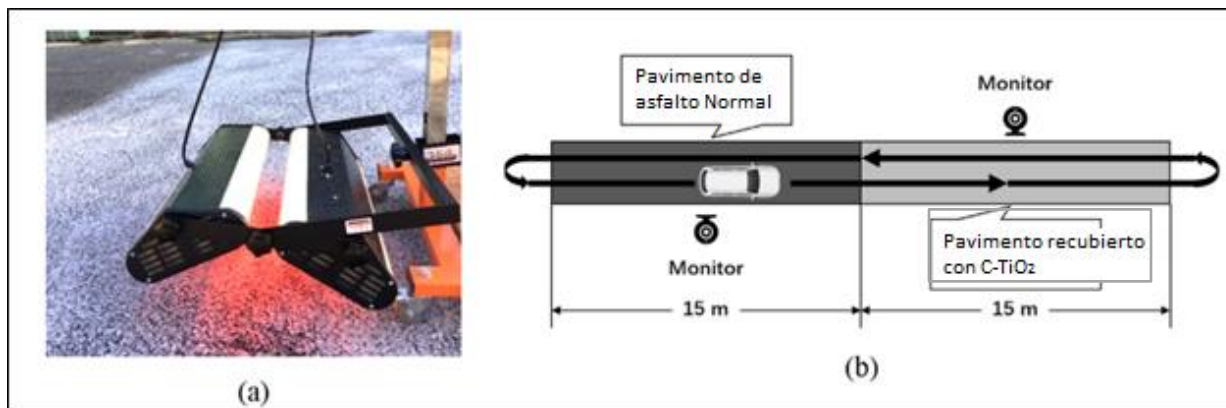
Las muestras de asfalto revestidas con el fotocatalizador de TiO_2 se fabricaron mediante los siguientes pasos. Inicialmente se cortaron y limpiaron con agua desionizada y detergente las esteras de fibra de vidrio de 30x30 cm, las cuales se esparcieron uniformemente en una cantidad de 25 ml de bitumen emulsionado para ser fijadas, se mezcló el polvo fotocatalítico con agua desionizada y la suspensión se roció sobre la superficie seca del bitumen con el uso de un aerógrafo. Una vez se vaporizó totalmente el agua desionizada, las esteras se mantuvieron en un horno precalentado a 100°C durante 10 min, mejorando la unión entre las nanopartículas y la superficie del bitumen [21].

En cuanto al rendimiento para la eliminación de los contaminantes NO_x fotocatalíticos y la durabilidad del asfalto recubierto con C- TiO_2 , los autores realizaron una prueba de campo pavimentando un tramo de la carretera asfaltada (30 m de largo; 3 m de ancho) en el distrito de Sheung Shui, New Territories, Hong Kong de forma controlada. En primera instancia el área probada se adecuó barriendo y cepillando en húmedo, rociando y esparciendo sobre la mitad de la superficie del asfalto una mezcla de 320 g de polvo de fotocatalizador de C- TiO_2 con agua hasta que el polvo estuviera completamente suspendido, con una carga de aproximadamente 7 g/m² del fotocatalizador sobre la superficie de este. Una vez la superficie se secó, se efectuó un tratamiento térmico con el uso de una lámpara de calentamiento infrarojo como se muestra en la Figura 10 (a), monitoreando el sitio de prueba a partir de la recolección de datos espontánea otorgada

por las estaciones de monitoreo de aire (2 Sa-piens Community Air Stations). Las dos estaciones de aire se acondicionaron en la misma posición durante la noche antes del día de la prueba y se intercambiaron posiciones después de un cierto intervalo de tiempo para minimizar los errores instrumentales. Igualmente se empleó una camioneta de gasolina y un automóvil de pasajeros con motor diesel para las pruebas, como fuente de contaminantes tipo NO_x en el aire, conduciendo los vehículos de un lado a otro a una velocidad de alrededor de 20 km/h, los cuales se detenían en cada estación aérea durante 10 s [21], como se expone en la Figura 10 (b). Si bien el método spray coating es una de las técnicas más utilizadas en aplicaciones fotocatalíticas reales tales como el uso del mismo en el pavimento, los resultados de la degradación de los NO_x serán presentados en el siguiente capítulo junto con las variables que afectan el proceso.

Figura 10.

Asfalto fotocatalítico en pruebas de campo



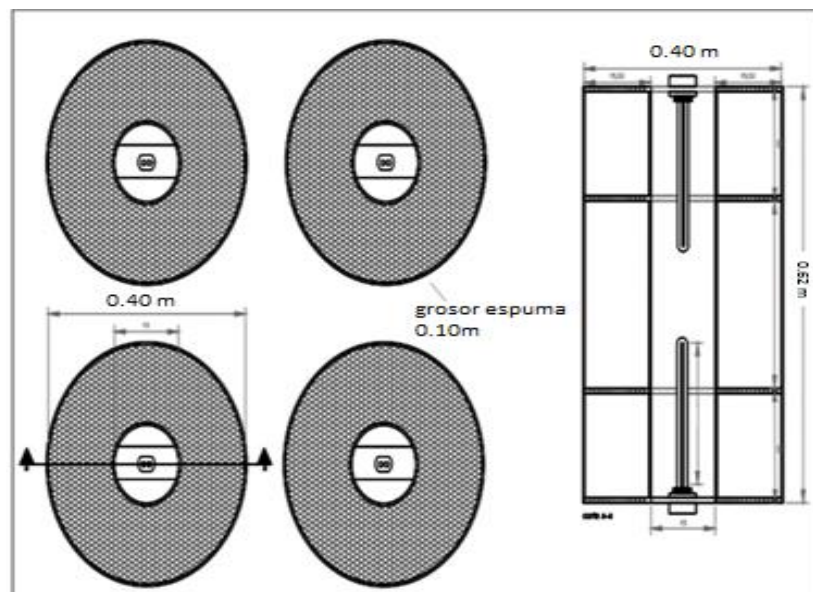
Nota. En el lado izquierdo de la Figura 10 (a) se muestra la lámpara de calentamiento de infrarojo sobre el asfalto fotocatalítico, en la parte derecha 10 (b) se muestra una ilustración esquemática de la prueba de campo. Tomado de: W. Fan, K. Y. Chan, C. Zhang, K. Zhang, Z. Ning, and M. K. H. Leung, "Solar photocatalytic asphalt for removal of vehicular NO_x: A feasibility study," *Appl. Energy*, vol. 225, no. x, pp. 535–541, 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.04.134

Asimismo se ha empleado el método de spray coating en aplicaciones a escala laboratorio para la degradación de los NO_x generados por un motor que usa ACPM como

combustible según los autores David Durango y Juan Galindez [28]. Quienes desarrollaron un sistema fotocatalítico netamente experimental bajo el uso de un cilindro de 0,62 m de largo y 0,4 m de diámetro. En el cual dispusieron en su interior 4 discos rígidos de alambre de aluminio encauchetado con el mismo diámetro del cilindro recubierto con una tela de etamina que fija el catalizador TiO_2 de forma directa, para ser secados y otorgar así una mayor fijación del mismo. Adicionalmente en el interior del cilindro se ubicó una lámpara generadora de rayos UV, usada como fuente de energía en la reacción de oxidación de los NO_x , como se muestra en la Figura 11. Cabe mencionar que el método aplicado por los autores fue realizado bajo el uso de 2 g de TiO_2 por cada 100 ml de agua destilada [28].

Figura 11.

Diseño cilindro fotocatalítico (Auto CAD)



Nota. Diseño del cilindro con 4 discos fotocatalíticos recubiertos con TiO_2 y lámparas UV Tomado de: D. N. Durango Moncayo and J. J. Galindez Gámez, “Evaluación de un proceso de fotocatalisis del dióxido de titanio para la neutralización de óxidos de nitrógeno generados por la combustión de ACPM,” vol. 5, no. 2, pp. 96–102.

3.2.1 Método *Spray coating* con gas frío a bajas presiones

El método de *Spray coating* con gas frío a bajas presiones (LP-CGS, por sus siglas en inglés) es una de las nuevas tecnologías prometedoras para el recubrimiento de materiales fotocatalíticos, al ser una técnica rápida, de bajo costo, con buenos rendimientos en la remoción de contaminantes, usada en equipos portátiles y compactos en la práctica para las empresas industriales. Sin embargo, esta tecnología no permite esparcir de forma directa las nanopartículas del polvo fotocatalítico debido a la aglomeración estática de las partículas extremadamente finas. Razón por la cual se han desarrollado nuevos materiales compuestos a partir de estrategias innovadoras como bien menciona M. Robotti et al. Quienes utilizaron TiO_2 modificado con carbono (C- TiO_2) junto con un segundo material polimérico (ECTFE) para diseñar compuestos con una matriz polimérica que permite obtener una parte más blanda en la mezcla compuesta, acomodando las nanopartículas de titanio alrededor de su superficie, deformándose durante el proceso de esparcimiento y promoviendo finalmente la formación del recubrimiento. De esta forma, los investigadores evitaron la necesidad de esparcir un material cerámico quebradizo a altas velocidades frente a otros tipos de materiales dúctiles como el aluminio o el cobre en comparación al material polimérico. Durante el proceso LP-CGS la velocidad de alimentación de la materia prima, la temperatura de calentamiento del gas, el número de ciclos, la distancia entre ciclos y la presión, son parámetros que pueden variar. Siendo la temperatura y la presión las características más importantes que permiten mantener las fases de la mezcla (cerámico-polímero), las cuales evitan tanto la aparición de tensiones en las partículas del polímero, como procesos de oxidación y mantener la capacidad para deformarse gracias al límite elástico de estos materiales. Teniendo en cuenta el uso de bajas presiones o temperaturas en el método LP-CGS que puedan derretir las partículas poliméricas o realizar transformaciones de fase de la anatasa de TiO_2 [40].

Cabe mencionar que este método resulta ser amigable con el medio ambiente al no liberar gases peligrosos, ni residuos químicamente agresivos durante el procedimiento. Asimismo, la deposición de TiO_2 se puede realizar tanto en la atmósfera de aire como de nitrógeno. Otra ventaja de esta metodología es la posibilidad de depositar recubrimientos

multicomponente, variando el espesor de las capas actuando como una capa de unión que mejora la adhesión de otra capa externa. Con respecto a los parámetros de esparcimiento se pueden ajustar para lograr el mejor equilibrio entre distancia, velocidad, capacidad de transmitir energía cinética a las partículas, deformación al impacto con el sustrato, número de capas y espesor de los revestimientos finales. Logrando obtener un material de revestimiento compuesto con propiedades multifuncionales (autolimpiantes, descontaminantes, biocidas y fotocatalíticas), para ser esparcido sobre diferentes materiales de construcción [40].

3.3 Método de impregnación

Otra de las técnicas usadas para el desarrollo de materiales catalíticos compuestos es el método de impregnación, proceso que inicia con una etapa de contacto entre el soporte y la solución impregnante en un periodo de tiempo, seguido por una segunda etapa de secado del soporte que remueve el líquido presente en el interior de los poros y una tercera etapa en la que se da la activación del catalizador por calcinación, reducción u otro tratamiento de acuerdo al tipo de catalizador que se va a producir [42]. Tal es el caso de los autores Wangwang Xie et al, los cuales desarrollaron un catalizador de $\text{CeO}_2\text{-WO}_3\text{-Pal/TiO}_2$ con alta dispersión, gran área de superficie específica y notable rendimiento catalítico mediante la síntesis por el método de impregnación. En comparación con el catalizador $\text{CeO}_2\text{-WO}_3\text{-TiO}_2$, el catalizador desarrollado presenta un mejor rendimiento de desnitrificación y de dispersión debido a la adición de paligorskita (Pal), que promovía la adsorción y activación de los reactivos. Para la preparación de las muestras, los autores disolvieron 0,505 g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 0,106 g de $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, en 4,0 ml de agua desionizada bajo agitación magnética, uniéndose a Pal por lotes y agregando el TiO_2 gradualmente a la solución anterior. Finalmente, la muestra se mezcló con el uso de un agitador magnético durante 6 h, se secó en un horno a 110°C durante 12 h y se calcinó en una mufla a 500°C durante 5 h, a una velocidad de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Las muestras se trituraron y se tamizaron, presentando como resultado un polvo con tamaño de partícula de 20 a 40 mesh. Los catalizadores se identificaron como CeO_2 (10%) - WO_3 (5%) - m% Pal / TiO_2 , donde m representa el porcentaje de Pal en el fracción de masa de los catalizadores totales [35].

Del mismo modo el método de impregnación puede ser una técnica seca donde la solución se absorbe dentro de los poros del soporte por acción capilar a diferencia de la impregnación húmeda, en la que se presenta la saturación generalmente del agua en el volumen de los poros del soporte antes de la impregnación, transfiriendo el soluto hacia el interior del mismo únicamente por difusión [42]. Cabe resaltar que esta tecnología además puede ser utilizada para diversos fines científicos o industriales junto con la sonicación o baño ultrasonido, permitiendo la agitación de las partículas de una muestra mediante la energía del sonido, dispersando uniformemente las nanopartículas en los líquidos [43]. Un claro ejemplo es la investigación por N. Todorova et al, para la realización de materiales fotocatalíticos usando TiO_2 P25 como componente fotocatalítico de los materiales compuestos y de referencia. Donde los autores modificaron el TiO_2 a partir de la mezcla de urea y P25 en una proporción de peso en 1, para luego ser calcinado en una mufla “Carbolite” CWF 1100 a 450°C durante 1 h, con una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, designando el P25 sin modificar como muestra (TiO_2) y el polvo amarillo claro obtenido después de la modificación como muestra U- TiO_2 [34].

Con respecto al desarrollo de la investigación, los autores seleccionaron tres minerales de soporte diferentes tales como kunipia (Ku) ($\text{Ca}_{0.11}\text{Na}_{0.891}(\text{Si}_{7.63}\text{Al}_{0.37})(\text{Al}_{3.053}\text{Mg}_{0.65}\text{Fe}_{0.245}\text{Ti}_{0.015})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$), talk ($\text{Mg}_3\text{Si}_4(\text{OH})_2$) e hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), además del uso de agua desionizada y etanol. Inicialmente se adicionaron 4 g de polvo de Ku en 300 ml agua, agitando vigorosamente la mezcla durante 20 h a temperatura ambiente, además de 250 ml de etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) al sistema coloidal para provocar la floculación de las partículas que facilitan el proceso de filtración. Una vez se dejaron secar las placas de vidrio durante 48 h, se obtuvo un material sólido en forma de hojuelas conocido como muestra Ku. Asimismo los autores prepararon arcilla Ku intercalada con iones Al^{3+} y Ca^{2+} mediante la adición de sales $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y CaCl_2 respectivamente, disolviendo cada sal en 50 ml de agua y agitando la solución durante 10 min antes de la adición a la solución coloidal de Ku, para luego agitar las suspensiones a temperatura ambiente durante 12 h. Completando el intercambio iónico, floculando las partículas mediante la adición de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ para luego ser filtrada y secada sobre vidrio a condiciones ambientales. Obteniendo materiales intercalados de Al^{3+} y

Ca²⁺ denominados Al-Ku y Ca-Ku correspondientemente, que junto con el Ku puro, el talk (Tk) y la hidrotalcita (Ht) constituyeron los sustratos inorgánicos en el componente fotosensible de TiO₂ [34].

Finalmente, la preparación de fotocatalizadores compuestos se dispersaron 1 g de las arcillas en 30 ml de agua y se sonicaron durante 30 min. Añadiendo el componente fotoactivo (TiO₂ o U-TiO₂) en las dispersiones de arcilla en una relación de peso 1:1, sonificando por 1 h la muestra y secándola en un horno a 70°C durante 12 h, logrando materiales compuestos de TiO₂/arcilla. Cabe resaltar que a excepción del material Ku, las arcillas de Tk y Ht se utilizaron sin un tratamiento previo, al igual que la dispersión de Ht se empleó una mezcla de agua/etanol al 50:50% (v/v) en lugar de agua [34].

3.4 Método sol-gel

Otro de los métodos existentes para la realización de materiales fotocatalíticos con TiO₂ es el método sol-gel, técnica realizada a temperatura ambiente que permite la formación de materiales novedosos y funcionales, con potenciales aplicaciones en diferentes áreas gracias a sus bajos costos de producción.

«En general, el proceso sol-gel cuyo propósito es disolver un compuesto en un líquido para obtener un sólido que controle los factores en la síntesis, implica la transición de un sistema de un "sol" líquido en forma coloidal convertido en una fase sólida "gel", diseñado con distintas morfologías como monolitos, fibras, polvos y películas, siendo las películas las más importantes desde el punto de vista tecnológico» [44].

Para esto, el proceso inicia con la dispersión estable de partículas coloidales (amorfos o cristalinos) o polímeros en un disolvente, con la finalidad de formar un material conocido como "sol", cuyas fuerzas de van der Waals o puentes de hidrógeno dominan las interacciones entre las partículas de este. Por otro lado, un "gel" está constituido ya sea por una red continua tridimensional a partir de aglomerados de partículas coloidales o por la unión de cadenas poliméricas, en la cual dominan las interacciones de tipo covalente que son irreversibles durante la síntesis, sin embargo, el proceso de gelificación puede ser reversible siempre y cuando existan otras interacciones involucradas. Cabe mencionar que el método sol-gel puede mezclar soles de diferentes

reactivos usando una estequiometría controlada para preparar compuestos multicomponente, además de prevenir los problemas de coprecipitación no homogénea por ser una reacción de gelificación y permitir el uso de mezclas a nivel atómico para formar pequeñas partículas que son fácilmente sintetizadas [44].

“Dependiendo del tipo de precursor metálico de titanio se pueden identificar dos tipos de procesos sol-gel para la producción de materiales semiconductores de TiO_2 conocidos como: proceso en base de alcohol donde el precursor de partida es alcóxido de metal y en base acuosa cuyo precursor de partida es sal de metal inorgánico como se presenta a continuación” [45].

3.4.1 Proceso en base alcohol

«En cuanto al proceso en base alcohol, los precursores más importantes del alcóxido metálico de TiO_2 son $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ y $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, los cuales presentan enlaces tipo metal-oxígeno. Debido a la gran diferencia de electronegatividad entre el Ti y el O, el enlace se vuelve altamente polar y extremadamente reactivo, razón por la cual mediante la adición de agua, las reacciones simultáneas de hidrólisis y condensación conducen a la formación de un gel» [46].

3.4.2 Proceso en base agua

“Con respecto al proceso en base agua, la preparación sol-gel puede ser realizada siguiendo los pasos de precipitación y peptización que involucran reacciones de hidrólisis y condensación, cuyos precursores más usados en la técnica son TiOSO_4 y TiCl_4 ” [47]. «Donde la precipitación implica la hidrólisis de sales metálicas inorgánicas para generar un precipitado gelatinoso a partir de la adición de una base y un lavado que elimina el exceso del electrolito. Igualmente la peptización permite la redispersión de un coloide al evitar la coagulación del mismo, a partir de la desintegración directa de una sustancia en partículas de tamaño coloidal gracias a la adición de un agente añadido conocido como agente peptizante» [48]. “Asimismo la nucleación y el crecimiento lento y controlado de los cristales a una temperatura elevada permiten la formación de partículas que se pueden utilizar para producir por ejemplo catalizadores” [47].

Un claro ejemplo del uso de esta metodología es la investigación realizada por Raja et Alphin, al desarrollar un fotocatalizador de V_2O_5/TiO_2 con nanotubos de carbono que estudia el efecto de dopaje para estudiar el efecto de dopaje con hierro a partir de la preparación de un fotocatalizador mediante el método sol-gel. Quienes sometieron los nanotubos de carbono en una solución acuosa de HNO_3 (70%) a $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 h, lavando con agua desionizada, secando a $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante la noche para eliminar las impurezas y asegurar la firmeza de los mismos en el rango de temperatura de 100 a $400\text{ }^\circ\text{C}$, debido a que la temperatura de oxidación de los nanotubos se encuentra en el rango de los $650\text{ }^\circ\text{C}$. Adicionalmente los autores emplearon metavanadato de amonio y titanato de tetrabutilo como precursores del V_2O_5 y TiO_2 respectivamente [36]. Para la preparación de las muestras, se dispersaron los nanotubos de carbono, el titanato de tetrabutilo y el ácido acético en etanol en un baño ultrasónico en primera instancia. Se adicionó en la mezcla metavanadato de amonio, nitrato férrico disuelto en ácido oxálico y agua desionizada para nuevamente ser dispersada en el sonicador hasta formar el sol, el cual se transformó en un gel y se secó durante la noche a $100\text{ }^\circ\text{C}$. Seguido a esto, el gel se calcinó a $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 h en una mufla para obtener el catalizador V_2O_5/TiO_2 -nanotubos de carbono cargado con Fe, obteniendo así un catalizador $V-Fe_x / Ti-C$, donde x denota el % en peso de hierro. El catalizador de referencia V_2O_5 / TiO_2 también se preparó utilizando el mismo método y se denominó V/Ti, cuya composición elemental y propiedades estructurales de los catalizadores se presentan en la Tabla 1 [36].

Tabla 1.*Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores*

Catalizadores	V (wt%)	Fe (wt%)	CNT (wt%)	TiO ₂ (wt%)	Área Superficial (cm ² /g)	Volumen Poro (cm ³ /g)	Tamaño promedio partícula (nm)
CNTs	0	0	100	0	220	-	-
Poros TiO ₂	0	0	0	100	58	-	-
V/Ti	1	0	0	99	49	0.42	24.5
V/Ti-C	1	0	10	89	103	0.28	10.1
V-Fe ₁ /Ti-C	1	1	10	88	101	0.29	12.2
V-Fe ₃ /Ti-C	1	3	10	86	98	0.32	13.5
V-Fe ₅ /Ti-C	1	5	10	84	94	0.33	14.7

Nota. La tabla representa la composición de los catalizadores estudiados junto con su área superficial, volumen de poro y tamaño promedio de partícula. Tomado de: S. Raja and M. S. Alphin, “Systematic effects of Fe doping on the activity of V₂O₅/TiO₂-carbon nanotube catalyst for NH₃-SCR of NO_x,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 22, no. 7, 2020, doi: 10.1007/s11051-020-04919-2

3.5 Método de fotoreducción

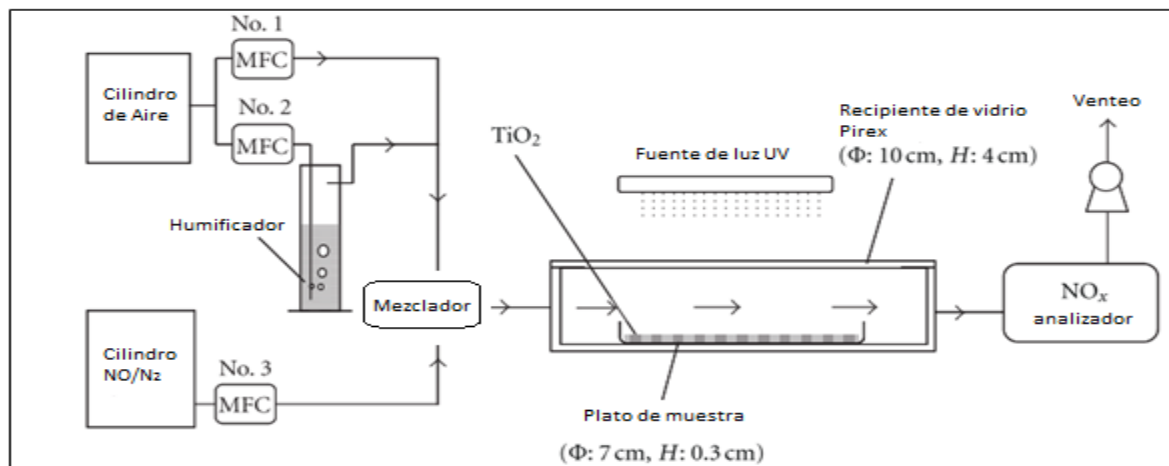
Una de las metodologías que estudia la remoción de contaminantes es el método de fotorreducción de fotocatalizadores modificados con metales, como bien menciona Yao-Hsuan Tseng y Bo-Kai Huang en su investigación. Al preparar partículas nanoestructuradas de TiO₂ modificadas con níquel, utilizando cloruro de níquel y Degussa P25 como precursor de níquel y TiO₂ respectivamente. Para ello los autores prepararon el material de Ni-TiO₂ adicionando 3 g de TiO₂ no poroso (Degussa P25), 50 ml de etanol y NiCl₂·6H₂O en 200 ml de agua destilada, mezclando la solución mediante tratamiento ultrasónico durante 1 h e introduciendo una corriente continua de nitrógeno en la cámara de reacción a 30 ml/min que elimina el oxígeno presente en la solución. Seguidamente la mezcla es irradiada con cuatro lámparas UV de 2 mW / cm² durante 3 h, para reducir los iones de Ni en nanopartículas metálicas, gracias a los electrones fotogenerados de TiO₂ que luego son dispuestos en la superficie de TiO₂. Logrando por centrifugación a 10000 rpm, partículas de Ni-TiO₂, las cuales fueron lavadas con agua desionizada y secadas a 373 K durante 12 h. Definiendo la nomenclatura de la muestra

como: x% Fotocatalizador de Ni/TiO₂ preparado con contenido de níquel x% en moles, controlando las relaciones molares de Ni / TiO₂ a 0, 0,05, 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2 y 4% [38].

En la Figura 12 se muestra el sistema de flujo continuo empleado para la remoción de contaminantes tipo NO_x sobre TiO₂, a partir del uso de 0,2 g de polvo de TiO₂ dispuesto en un plato de muestra (diámetro, 7 cm) dentro de un recipiente redondo de vidrio Pyrex como fotoreactor. Asimismo, los autores emplearon una lámpara negra de 1 mW/cm² de luz UV, una corriente de aire de 1,0 ppm de NO a temperatura ambiente y dos controladores de flujo másico (MFC) que manipulan la humedad relativa (HR = 50%) en la corriente de alimentación para la degradación de NO_x. El gas de reacción de la corriente de alimentación pasó con un caudal de 1 L/min a través del fotoreactor, proceso que fue monitoreado a partir de un analizador de NO_x quimioluminiscente para medir continuamente las concentraciones de NO y NO₂ para el respectivo análisis de gas en la salida [38].

Figura 12.

Sistema fotocatalítico esquemático para la degradación de los NO_x



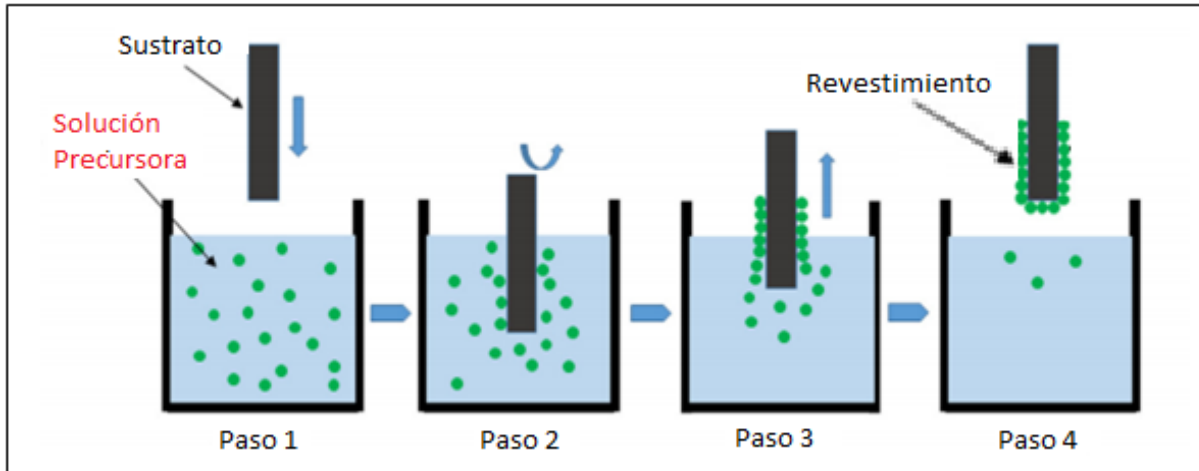
Nota. La Figura 12 representa los equipos e instrumentos necesarios para el desarrollo del proceso fotocatalítico. Tomado de: Y. H. Tseng and B. K. Huang, "Photocatalytic degradation of NO_x using Ni-containing TiO₂," *Int. J. Photoenergy*, vol. 2012, 2012, doi: 10.1155/2012/832180

3.6 Método dip coating

El método Dip Coating es una de las técnicas utilizadas para la remoción de contaminantes en el aire a partir del recubrimiento por inmersión o deposición de una película líquida húmeda y la extracción de un sustrato de un medio de recubrimiento líquido. Este método similar de recubrimiento implica varias etapas para la formación de películas como se ilustra en la Figura 13, sin embargo, resulta ser una técnica cuya deposición se realiza más rápidamente, dependiendo de los disolventes que se utilicen. Iniciando con la inmersión del sustrato que arrastra una película líquida para retirar el sustrato del fluido de recubrimiento, seguido de un secado del material y de reacciones químicas acompañantes para generar tanto un revestimiento final como la consolidación del mismo. Normalmente es necesaria una etapa adicional de curado o incluso tratamiento térmico para generar mayor adherencia y obtener el recubrimiento deseado [49]. Cabe mencionar que el espesor del revestimiento puede variar y que los parámetros como la viscosidad de la solución, la velocidad de evaporación del solvente y el ángulo en el que se extrae el sustrato influyen en el método Dip Coating, así como la evaporación que depende de la naturaleza del solvente [50].

Figura 13.

Representación gráfica de la técnica dip coating



Nota. La Figura 13 representa los pasos realizados en la técnica de recubrimiento por inmersión utilizando una solución precursora y un sustrato Tomado de: I. A. Neacșu, A. I. Nicoară, O. R. Vasile, and B. Ș. Vasile, “Inorganic micro- and nanostructured implants for tissue engineering,” *Nanobiomaterials Hard Tissue Eng. Appl. Nanobiomaterials*, pp. 271–295, 2016, doi: 10.1016/B978-0-323-42862-0.00009-2.

Tal es el caso de M.J. Hernández Rodríguez et al, quienes realizaron catalizadores de TiO₂ Evonik P25 (P25) modificados con Au y Pt mediante Dip Coating para la fotooxidación de los contaminantes, a partir de la fotodeposición (P) y reducción química (C) de los mismos, teniendo en cuenta que la carga de metal en los fotocatalizadores modificados fue del 0,5% en peso (% con respecto al peso del fotocatalizador). La fotodeposición de Pt (Pt-P) y Au (Au-P) se logró utilizando ácido hexacloroplatínico (IV) (H₂PtCl₆) y ácido tetracloroáurico (HAuCl₄), como precursores, respectivamente. Para ello se prepararon soluciones de las concentraciones apropiadas de cloruro metálico y se mezclaron con suspensiones de TiO₂ (5 g/L de TiO₂), iluminando las suspensiones durante 6 h con una lámpara de mercurio de (400 W) para dar inicio a la fotodeposición, recuperando el producto filtrando y secando a 383 K el mismo durante la noche. Para la reducción química del Pt (Pt-C), se dispersaron 0,5 g de P25 en 25 ml de agua destilada,

añadiendo a esta suspensión 0,66 ml de solución de H_2PtCl_6 con el fin de dar lugar a la modificación durante 24 h bajo agitación magnética. Consecutivamente se inyectaron 2,5 ml de la solución mixta de NaOH (0,5 mol/L) y NaBH_4 (0,1 mol/L) en la suspensión con agitación constante (24 h), cuya muestra de Pt-C se logró a partir de centrifugación, lavados con agua destilada y etanol para ser secado en un horno a 353 K durante 6 h [39].

Para la incorporación de Au por reducción química (Au-C), se dispersó 1 g de P25 en una solución acuosa de citrato de sodio (0,2 g / 10 ml), mezclando HAuCl_4 durante 1 h a 373 K en una atmósfera de nitrógeno y recuperando el compuesto de Au-C mediante filtración y se secó a 383 K durante la noche. Posteriormente los catalizadores se depositaron sobre placas de borosilicato de 50 cm^2 previamente lavadas con un procedimiento de recubrimiento por dip coating, introduciendo las placas en una suspensión de 14 g/L del catalizador en metanol a una velocidad de 500 mm/min. Dejando la suspensión durante 20 s para luego ser retiradas a una velocidad de 120 mm/min. Estos ciclos se repitieron en cada caso hasta que se alcanzó la masa de catalizador óptima previamente estudiada ($1,16 \pm 0,01 \text{ mg/cm}^2$) y así concluir el proceso de deposición de las placas una vez secadas a 373 K por 2 h.[39]

Finalmente se muestra un cuadro resumen de este capítulo en donde se ilustran las diferentes metodologías usadas para la realización de materiales fotocatalíticos mediante recubrimientos con TiO_2 , así como sus principales aplicaciones y costos relacionados.

Tabla 2.

Comparativo de metodologías, aplicación y costos relacionados

Metodología	Aplicación	Costos
Mezclado	Realización de materiales de construcción como cemento y diversos materiales para experimentación como microesferas de TiO ₂ .	Depende de la aplicación para cemento fotocatalítico el costo sería aproximadamente : \$2,2 USD/ kg de cemento y el mezclador de cemento cuesta aproximadamente \$220 USD [51]
Spray-Coating	El método se ha usado para realizar por ejemplo materiales compuestos con matriz polimérica, Discos recubiertos y aplicaciones sobre asfaltos en calles y pistas de aeropuertos.	Los costos varían del área que se vaya a recubrir sin embargo, el spray coater tiene un precio entre \$580 y 630\$ USD[52]
Impregnación	La impregnación es usada generalmente para materiales innovadores que permiten ser activados mediante luz visible en esta investigación se detallaron materiales compuestos como CeO ₂ / WO ₃ y minerales como Kunipia, Talk e Hidrotalcita.	No hay un rango ya que los costos dependen estrictamente de los materiales con los cuales se vaya a preparar el fotocatalizador
Sol-Gel	El método sol -gel es muy utilizado por los investigadores para la realización de materiales como películas, fibras, aerogeles y monolitos en esta investigación se detalló materiales compuestos de V ₂ O ₅ /TiO ₂ para ilustrar el método	El precio aproximado para la obtención de TiO ₂ a partir de Titanio (IV) isopropóxido es de aproximadamente \$151 USD[53]
Fotoreducción	La fotorreducción generalmente utiliza materiales fotocatalíticos modificados con metales en esta investigación se describió el método mediante un catalizador de TiO ₂ modificado con diferentes proporciones de Níquel	Al igual que en la impregnación el método de fotoreducción es dependiente de los materiales que se utilicen
Dip Coating	El método Dip- Coating se utiliza cuando se quiere hacer películas de materiales como fotocatalizadores y se busca controlar el espesor de los recubrimientos y la adhesión al sustrato	Para la realización de este método se suele alquilar el equipo Dip- Coater sin embargo la unidad puede costar alrededor de \$2500 USD[54]

Nota. Tabla resumen de las diferentes metodologías para la realización de materiales fotocatalíticos mediante recubrimientos con TiO₂ sus aplicaciones y costos relacionados.

4. VARIABLES QUE INFLUYEN EN LA REMOCIÓN DE CONTAMINANTES NO_x EN EL AIRE BAJO EL USO DEL FOTOCATALIZADOR TiO₂

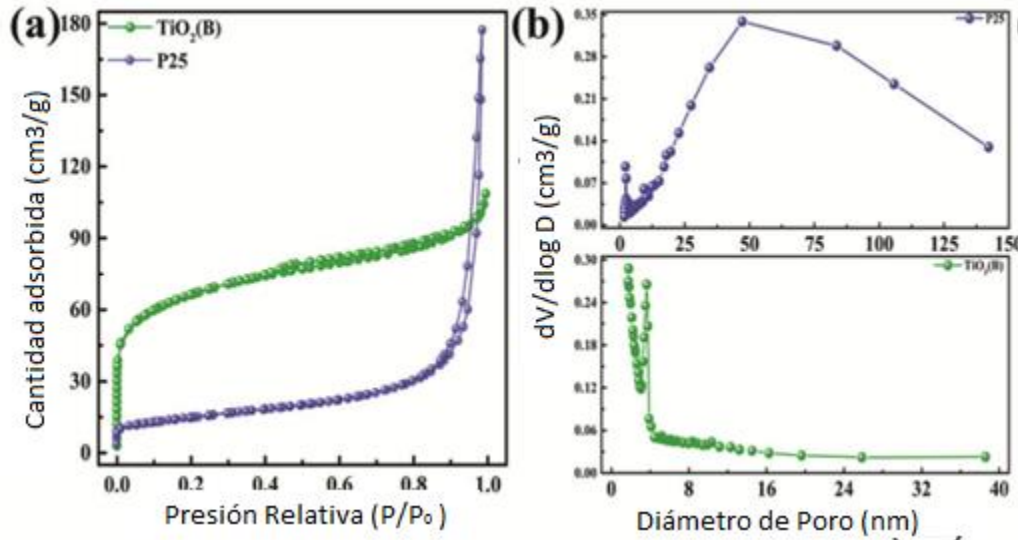
La eficiencia del rendimiento del proceso fotocatalítico y el porcentaje de degradación de los contaminantes NO_x se encuentra relacionado con las variables que influyen directamente en el proceso, siendo las características físico-químicas del fotocatalizador, la fuente e intensidad de radiación, la humedad relativa y la tasa de flujo y adsorción del contaminante, las variables más estudiadas por diferentes investigadores como se presenta a continuación.

4.1 Características físico-químicas del fotocatalizador

Una de las características fisicoquímicas más importantes es el área superficial del fotocatalizador, al igual que la estructura cristalina, el tamaño de poro, el número y naturaleza de centros que actúan como sumideros de electrones/huecos y las propiedades de adsorción/desorción; las cuales mejoran la eficiencia del proceso fotocatalítico de las especies a usar [55]. Un claro ejemplo de lo mencionado es la investigación realizada por He ma et al, quienes estudiaron las características físico-químicas del fotocatalizador tales como el área superficial y el tamaño de poro en las microesferas de TiO₂ a partir de 2 escenarios diferentes: fotocatalítico y fotocatalítico asistido térmicamente. Evidenciando que las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno (Figura 14a) y las distribuciones de tamaño de poro (Figura 14b) correspondientes a las microesferas de TiO₂ y las nanopartículas comerciales de TiO₂ P25 presentaron distintos escenarios. En primera instancia las microesferas de TiO₂ mostraron una isoterma tipo IV con un área específica de 220,3 m² / g, destacando la presencia de mesoporos en el material con una distribución de tamaño de poro medio de 3,9 nm estrecha. Por otro lado el TiO₂ P25 exhibió una superficie específica de 50,1 m²/g y una amplia distribución de poros [30].

Figura 14.

Isotermas de adsorción-desorción (a) y distribución de tamaños de poro (b).



Nota: La Figura 14 (a) representa las isotermas de adsorción-desorción de N₂ y las distribuciones de tamaño de poro para las microesferas de TiO₂ (B) y TiO₂ P25 comercial Tomado de: H. Ma, C. Wang, S. Li, X. Zhang, and Y. Liu, “High-humidity tolerance of porous TiO₂ (B) microspheres in photothermal catalytic removal of NO_x,” *Chinese J. Catal.*, vol. 41, no. 10, pp. 1622–1632, 2020, doi: 10.1016/S1872-2067(19)63508-4.

En cuanto a los resultados relacionados a la actividad fotocatalítica, los investigadores determinaron que las microesferas de TiO₂ (B) expusieron una menor conversión de NO y no-selectividad al NO₂, debido a la baja actividad de las microesferas en la remoción fotocatalítica del NO con respecto al P25. Igualmente, las microesferas de TiO₂ mostraron una tasa de conversión de NO similar a la del P25 y una selectividad significativamente mayor del NO₂ bajo catálisis fototérmica como se resume en la Tabla 2. Así pues las microesferas de TiO₂ (B) exhibieron un mayor potencial para la eliminación catalítica fototérmica de NO en comparación al P25, a pesar de su menor desempeño en fotocatalisis.[30]

Tabla 3.

Comparación de las relaciones de remoción de las microesferas TiO₂ (B) y P25 en los experimentos fotocatalíticos (PC) y catalíticos fototérmicos (PTC).

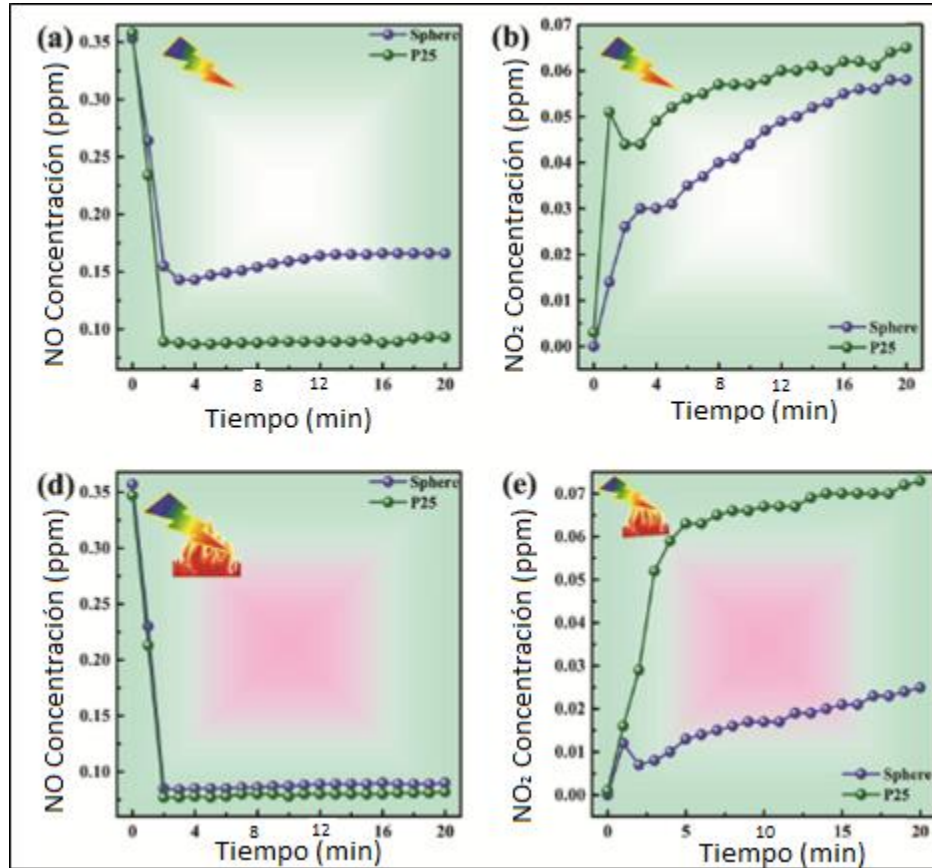
	TiO ₂ (B)		P25	
	40% PC	40% PTC	40% PC	40% PTC
NO Relación de conversión (%)	51.1	70.01	69.58	71.59
NO ₂ Relación de Generación (%)	11.63	4.55	15.11	17.09
NO ₂ Relación de no selectividad (%)	78.29	93.73	78.86	77.56

Nota. La Tabla 3 muestra la relación de conversión de NO, generación de NO₂ y no selectividad al NO₂ para las microesferas de TiO₂(B) y P25 en los experimentos fotocatalíticos y catalíticos fototérmicos. Tomado de: H. Ma, C. Wang, S. Li, X. Zhang, and Y. Liu, “High-humidity tolerance of porous TiO₂ (B) microspheres in photothermal catalytic removal of NO_x,” *Chinese J. Catal.*, vol. 41, no. 10, pp. 1622–1632, 2020, doi: 10.1016/S1872-2067(19)63508-4.

Adicionalmente los investigadores presentaron las variaciones en las concentraciones de NO y NO₂ para las microesferas de TiO₂ y P25 bajo un 40% de HR como se expone en la Figura 15. Como podemos ver en la Figura 15 (d) la concentración de NO disminuye radicalmente tanto para el TiO₂ P25 comercial como para las microesferas de TiO₂, sin embargo, si nos fijamos en la Figura 15 (e) nos damos cuenta que la concentración de NO₂ es alta para el P25, pero mucho menor para las microesferas por lo que se concluye que la no-selectividad de estas es mayor, es decir, el NO no se convertirá en NO₂ por lo que se intuye que las microesferas tienen un muy buen comportamiento bajo el experimento foto-térmico catalítico.

Figura 15.

Concentraciones de NO y NO₂ para las microesferas y el P25



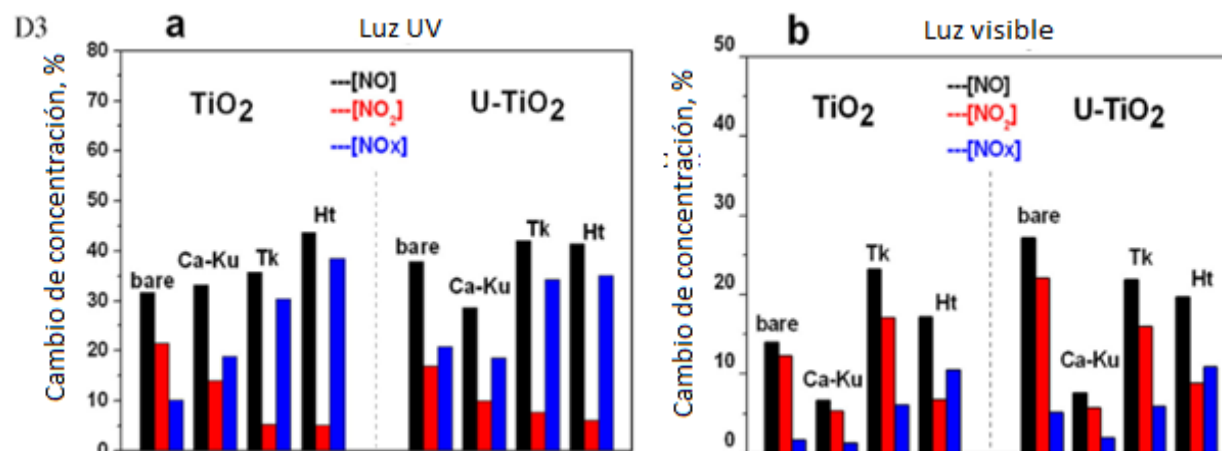
Nota. La Figura 15 representa las concentraciones de NO y NO₂ para las microesferas de TiO₂ (B) y P25 bajo 1m mW/ cm² de radiación UV y 40 % de HR las figuras (a) y (b) son experimentos fotocatalíticos y la (d) y (e) son catalíticos fototérmicos. Tomado de: H. Ma, C. Wang, S. Li, X. Zhang, and Y. Liu, “High-humidity tolerance of porous TiO₂ (B) microspheres in photothermal catalytic removal of NO_x,” *Chinese J. Catal.*, vol. 41, no. 10, pp. 1622–1632, 2020, doi: 10.1016/S1872-2067(19)63508-4.

Ahora bien, desarrollar un fotocatalizador cuyas características físico-químicas permitan una buena degradación de contaminantes y además tengan un buen funcionamiento bajo luz visible, ha sido un tema de investigación en los últimos años. Tal es el caso de N. Todorova et al, quienes analizaron la oxidación de los NO_x bajo el método de impregnación de luz UV o visible y las diferentes características físico-químicas de los fotocatalizadores de TiO₂ con arcillas (hidrotalcita, kunipia y talk). Evidenciando que las muestras realizadas bajo irradiación UV alcanzaron concentraciones por debajo de 0,7 ppm (con una concentración inicial de 1 ppm de NO) y que los materiales compuestos que contenían un 50% de TiO₂ alcanzaron concentraciones aún más bajas, debido a la dispersión del componente de TiO₂ en sustratos porosos. Con respecto a las concentraciones de NO₂, los polvos de TiO₂ sin modificar aumentaron de 0 a 0,3 ppm y los fotocatalizadores soportados con arcillas mantuvieron concentraciones por debajo de 0,2 ppm, debido al carácter alcalino generado en los sustratos de arcilla que no solo atraen el NO ácido a la superficie sino también adsorben el NO₂ producido, aumentando su tiempo de residencia cerca del TiO₂ fotoactivo. “Cabe resaltar que la serie de reacciones (NO (gas) → NO₂ (gas) → NO₃⁻ (sólido)) en condiciones alcalinas no son dadas por la oxidación de NO a NO₃⁻, lo que genera un mecanismo sin formación de NO₂” [34].

En particular para las muestras de TiO₂ soportadas con Ht redujeron la concentración de NO a ~ 0,5 ppm, así como las concentraciones de NO₂ en el flujo de aire, las cuales no excedieron una concentración de 0,1 ppm. Publicando una mayor actividad en la eliminación de NO_x atribuido a la fina morfología del Ht y la mejora en la dispersión del TiO₂ [34]. En la Figura 16 se evidencia como el TiO₂ modificado con úrea (U-TiO₂) bajo iluminación con luz UV exhibió una mayor efectividad en la remoción de contaminantes NO_x con respecto al fotocatalizador P25 inicial (TiO₂). Del mismo modo la eficiencia en la remoción de los NO_x a partir de U-TiO₂ con luz visible fue mayor, triplicando el valor del TiO₂ sin modificar y los fotocatalizadores de TiO₂ / (Ca-Ku, Tk y Ht) expusieron una mejora en la oxidación de los NO y en la eliminación de NO_x en comparación con el TiO₂ sin modificar con luz visible y UV [34].

Figura 16.

Efectividad de los fotocatalizadores de TiO₂ y TiO₂/arcilla en la remoción de NO_x.



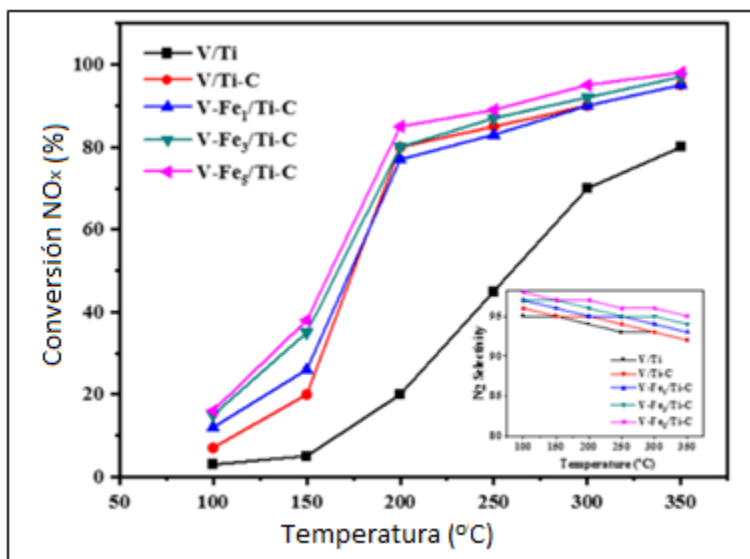
Nota. La Figura 16 representa la efectividad de los fotocatalizadores en la disminución de NO, aumento de NO₂ y disminución de NO_x bajo luz UV (a) y luz visible (b) Tomado de: N. Todorova, T. Giannakopoulou, S. Karapati, D. Petridis, T. Vaimakis, and C. Trapalis, "Composite TiO₂/clays materials for photocatalytic NO_x oxidation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 319, no. 1, pp. 113–120, 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.07.020.

En relación con la investigación desarrollada por Raja et Alphin bajo el método sol-gel y de acuerdo a las propiedades físico-químicas de los catalizadores realizados (Tabla 1), se presentan los resultados obtenidos por los autores en la degradación de los NO_x y el efecto que tienen dichas propiedades a continuación. En primer lugar, el efecto del contenido de Fe sobre la actividad catalítica en términos de conversión de los NO_x aumentó con un incremento de la temperatura como se muestra en la Figura 17. Observando una mejora en la eficiencia de conversión de los NO_x al utilizar el catalizador V₂O₅/TiO₂ cargado con nanotubos de carbono (CNT) y a su vez logrando una conversión de NO_x superior al 80% para todos los catalizadores cargados con CNT en un rango de temperatura de 200–350°C. Razón por la cual la introducción de CNT en el catalizador V₂O₅/TiO₂ permitió un incremento en el rendimiento, explicado por la reducción catalítica selectiva de NO_x a baja temperaturas y atribuida al aumento del área superficial del catalizador por los nanotubos de carbono añadidos [36].

Del mismo modo los investigadores notaron mejoras sobre la actividad catalítica con la adición del 3-5% de Fe en peso en el catalizador V/Ti-C, incrementando la actividad de la reducción catalítica selectiva sin impactos negativos en el proceso y con cambios mínimos en las características físicas de los catalizadores [36].

Figura 17.

Variación en la conversión de los NOx vs Temperatura



Nota. La Figura 17 representa la variación en la conversión de los NOx a diferentes temperaturas para los catalizadores estudiados donde Fe_x representa el porcentaje en peso de hierro en el catalizador. Tomado de: S. Raja and M. S. Alphin, “Systematic effects of Fe doping on the activity of V₂O₅/TiO₂-carbon nanotube catalyst for NH₃-SCR of NO_x,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 22, no. 7, 2020, doi: 10.1007/s11051-020-04919-2.

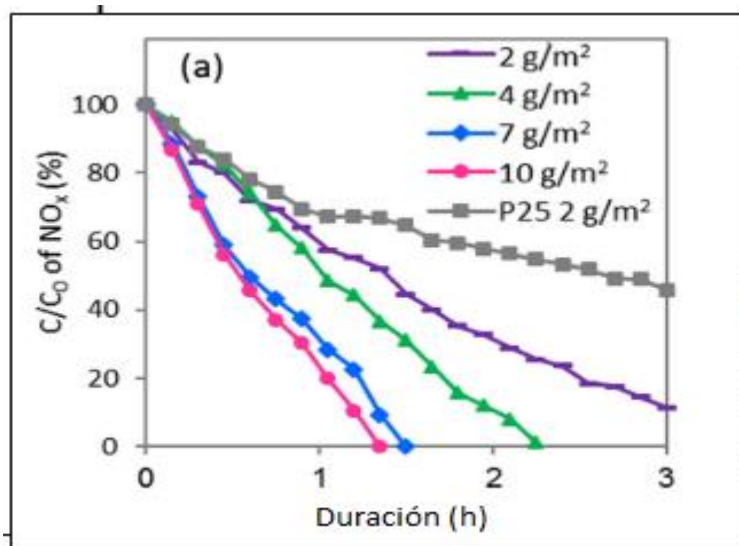
4.2 Fuente e intensidad de radiación

Otra de las variables fundamentales durante el estudio de los fenómenos fotocatalíticos es la fuente e intensidad de radiación, indicadores del proceso que influyen directamente en la velocidad de oxidación fotocatalítica de acuerdo a la absorción de radiación del fotocatalizador [56] y que permite la generación de los procesos de óxido-reducción según la intensidad. “Como resultado la radiación incidente puede llegar a disminuir dependiendo la reflexión y la transmisión de la luz, provocando una pérdida de la misma en forma de calor durante el proceso” [9].

Tal es el caso de Wenguang Fan et al, cuya investigación abordó la problemática del catalizador comercial de TiO_2 P25, al presentar una banda prohibida relativamente grande (~ 3.2 eV) incapaz de hacer uso de los fotones con longitud de onda larga ($\lambda > 387.5$ nm) que representan aproximadamente el 95% de la luz solar, lo que limita el rendimiento general del material. “Como resultado la necesidad de diseñar la banda prohibida del catalizador mediante dopaje o la introducción de cocatalizadores, resultan ser alternativas que dan respuesta a dicha problemática” [21]. Por consiguiente, los investigadores desarrollaron un asfalto fotocatalítico utilizando TiO_2 modificado con carbono (C- TiO_2) para degradar compuestos indeseables en el aire como son los NO_x , CO y COV's bajo el método de Spray Coating. Evaluando el rendimiento de degradación de los NO_x activado con luz visible como se muestra en la Figura 18 [21].

Figura 18.

Resultados de la degradación fotocatalítica de los NOx para el asfalto en pruebas de laboratorio.



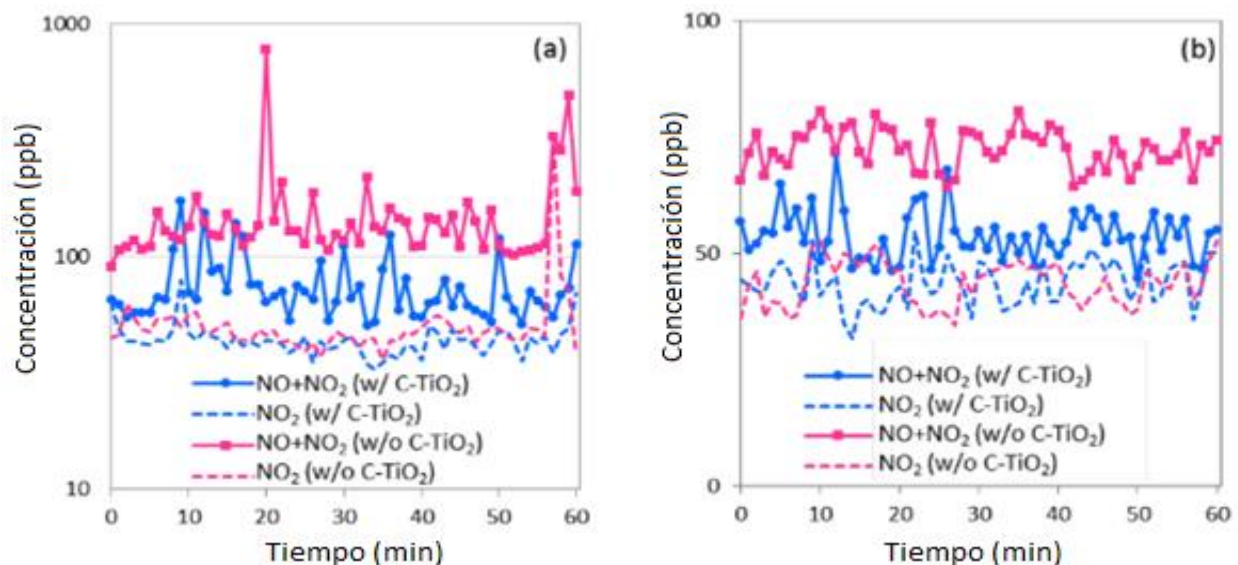
Nota. La Figura 18 representa una comparación de rendimiento fotocatalítico entre diferentes cargas de C-TiO₂ y P25. Tomado de: W. Fan, K. Y. Chan, C. Zhang, K. Zhang, Z. Ning, and M. K. H. Leung, “Solar photocatalytic asphalt for removal of vehicular NOx: A feasibility study,” *Appl. Energy*, vol. 225, no. x, pp. 535–541, 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.04.134.

Como resultado los autores evidenciaron un buen rendimiento para la degradación de contaminantes NOx bajo activación de luz visible, determinando que las cargas óptimas en el asfalto se dan entre 2 g/m² y 7g/m² al incrementar significativamente el rendimiento fotocatalítico, por la existencia de una mayor densidad de sitios de reacción en el material. No obstante, cuando la carga fue de 10 g/m², los investigadores observaron ligeras mejorías en el rendimiento que no justificaban los costos agregados. Igualmente cuando la carga era mayor a 10 g /m², la superficie del asfalto se vuelve brillante, afectando la visión de los conductores y causando riesgos de seguridad en las vías.[21].

Con respecto a los resultados obtenidos en las pruebas de campo con camionetas a gasolina (Figura 19a) y diesel (Figura 19b), Wenguang Fan et al presentaron las concentraciones de contaminantes NO_x (NO+NO₂) sobre el área recubierta con C-TiO₂ (líneas continuas azules) y el pavimento de asfalto sin recubrimientos (líneas continuas rosadas). Encontrando que las concentraciones generales de NO_x alrededor del área recubierta de C-TiO₂ (líneas continuas azules) son consistentemente más bajas que el área sin recubrimientos (líneas continuas rosas), indicando el efecto de degradación fotocatalítica de NO_x por C-TiO₂. En cuanto a las líneas discontinuas, se muestran los perfiles de concentración de NO₂, observando que las concentraciones del mismo, alrededor de ambas áreas (líneas discontinuas) fueron similares, por lo que la diferencia en la concentración de NO_x se atribuyó principalmente a la reducción de NO [21].

Figura 19.

Concentraciones de NO_x en las pruebas de campo

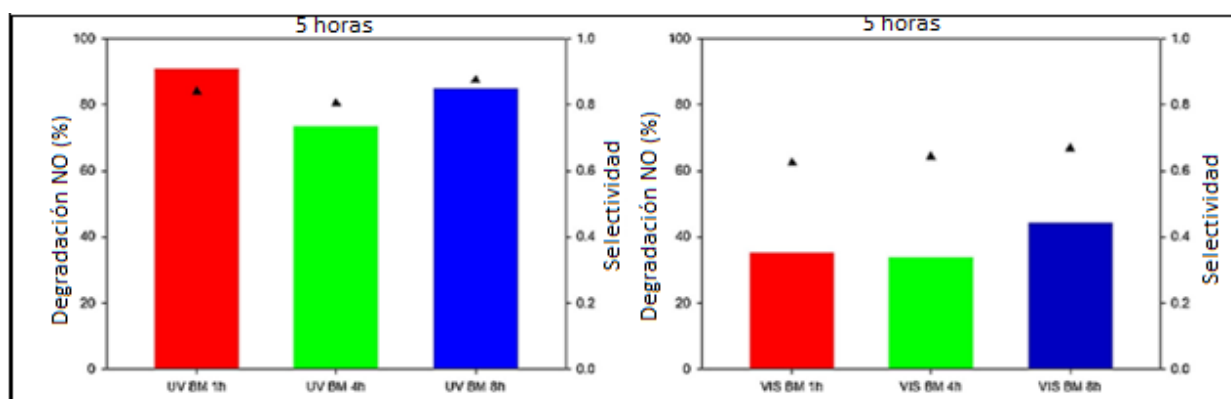


Nota. La Figura 19a representa las concentraciones de NO_x con una camioneta a gasolina y la Figura 19b con una camioneta de diesel. Tomado de: W. Fan, K. Y. Chan, C. Zhang, K. Zhang, Z. Ning, and M. K. H. Leung, “Solar photocatalytic asphalt for removal of vehicular NO_x: A feasibility study,” *Appl. Energy*, vol. 225, no. x, pp. 535–541, 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.04.134.

Del mismo modo M. Robotti et al determinaron el porcentaje de degradación de los NOx con el uso de un material fotocatalítico compuesto por C-TiO₂ y el polímero ECTFE activado con luz UV y luz visible, mediante la metodología de LP-CGS. La Figura 20 muestra la degradación de los contaminantes NOx para 3 diferentes casos de estudio, correspondientes al polvo fotocatalítico producido en tres tiempos de molienda de 1, 4 y 8 h [21].

Figura 20.

Degradación de NO para luz ultravioleta (UV) y visible (VIS)



Nota. La Figura 20 representa la degradación de NO para tres tiempos de molienda (1,4 y 8 h) bajo luz UV (izquierda) y luz visible (derecha). Tomado de: M. Robotti *et al.*, “Photocatalytic abatement of NOx by C-TiO₂ /polymer composite coatings obtained by low pressure cold gas spraying,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 362, pp. 274–280, 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.11.207.

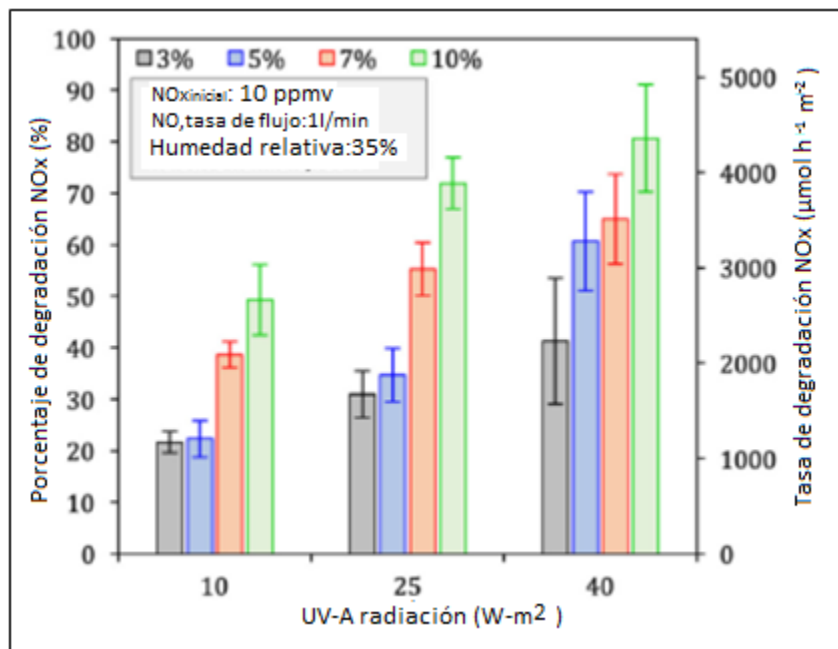
Asimismo, los materiales bajo luz UV exhibieron porcentajes de degradación cercanos al 90%, sin embargo, la eficiencia del C-TiO₂ bajo luz visible disminuyó debido a la fotoinestabilidad del catalizador. Razón por la cual los investigadores analizaron la estabilidad del mismo a partir de ensayos de fotoactividad con luz UV y visible, sometiendo cada ensayo a procedimientos de limpieza mediante lavados con agua e iluminando el material con luz UV durante 48 h en presencia de una corriente de aire. Demostrando que la fotoactividad del material bajo luz UV, permanecía constante en un prolongado periodo de tiempo con varios ciclos de lavado e iluminación. No obstante el

C-TiO₂ mostró una reducción en la capacidad de oxidación de los contaminantes NO_x después de cada ciclo lavado/iluminación dentro del rango de luz visible [40].

Otro de los investigadores que ha estudiado la fuente e intensidad de radiación es Cesar Casagrande et al, quienes desarrollaron cemento con nanopartículas de TiO₂ para evaluar la eficiencia y la velocidad de degradación, mediante la relación directa entre la intensidad de la radiación UV y la degradación de los NO_x como se muestra en la Figura 21. Por ende una mayor intensidad de radiación UV del material, permite una mejor degradación de los NO_x al inducir el fenómeno fotocatalítico por la generación y excitación de más sitios reactivos en las partículas superficiales de las nanopartículas de TiO₂. Del mismo modo a mayor concentración de nanopartículas de TiO₂ en el cemento mayor es la degradación de los NO_x, sugiriendo que los sistemas con un alto contenido de nanopartículas de TiO₂ presenta un mejor desempeño en ambientes con una radiación UV de alta emisión [31].

Figura 21.

Degradación de los NOx a diferentes intensidades de radiación UV-A



Nota. La Figura 21 representa el porcentaje y la tasa de degradación de los NOx a diferentes intensidades de radiación UV-A (10, 25 y 40 W/m^2) con diferentes concentraciones de TiO₂ en el cemento (3,5,7 y 10%), las líneas de colores representan la desviación estándar. Tomado de: C. A. Casagrande, W. L. Repette, and D. Hotza, "Effect of environmental conditions on degradation of NOx gases by photocatalytic nanotitania-based cement mortars after long-term hydration," *J. Clean. Prod.*, vol. 274, no. x, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.123067.

Es muy importante aclarar que el porcentaje de remoción de los NOx fue calculado a través de la Ecuación 1:

Ecuación 1. Porcentaje de remoción de los NOx

$$\text{Remoción de NOx (\%)} = \frac{NOx_{final} - NOx_{inicial}}{NOx_{inicial}} * 100$$

Donde NOx_{inicial} es la concentración de los NOx al comienzo del experimento en ppmv y NOx_{final} es la concentración de los NOx pasados 10 min de reacción fotocatalítica en ppmv.

Por otra parte, la tasa de degradación de los NOx en ($\mu\text{mol} * \text{h}^{-1} * \text{m}^{-2}$) fue calculada como se muestra a continuación en la Ecuación 2:

Ecuación 2. Tasa de remoción de los NOx

$$\text{Tasa de remoción de NOx} \left(\frac{\mu\text{mol}}{\text{h} * \text{m}^2} \right) = \frac{f * \int_0^{10} NOx_{in} - NOx_{out} dt}{V_{id} * A * t}$$

Donde f es el flujo de los gases NOx en lt/min, NOx_{in} es la concentración en la entrada de los NOx en $\mu\text{lt} / \text{lt}$, NOx_{out} es la concentración en la salida de los NOx en $\mu\text{lt} / \text{lt}$, V_{id} es el volumen del gas ideal = 22,4 lt / mol, A es el área de la muestra en m^2 y t es el tiempo de la reacción en h [31].

Cabe mencionar que la radiación emitida tiene una influencia importante sobre la actividad fotocatalítica y la degradación de los NOx, sin embargo, la eficiencia fotocatalítica en el estudio fue menos sensible a la radiación UV-A en comparación a otras variables aplicadas. Como resultado el efecto de variar la cantidad de nanopartículas de TiO₂ mostró un mayor impacto, en especial con adiciones superiores al 5% [31]. Asimismo, el estudio presentó que bajo un nivel radiación UV de 10 y 25 W/m², la degradación de los NOx aumenta siempre y cuando la adición de las nanopartículas de TiO₂ sea superior al 5%, en vista de que una baja intensidad de radiación no genera aumentos significativos para la remoción de contaminantes NOx al activar una pequeña cantidad de sitios en la superficie del TiO₂. Para las muestras que contenían más del 7% o un aumento del 3 al 7% de nanopartículas de TiO₂, los autores

obtuvieron un alto porcentaje de degradación de NO_x cercano al 50%, así como incrementos en la remoción de estos contaminantes cuando el contenido de nanopartículas de TiO₂ era del 10% para una intensidad de radiación de 40 W/m² [31].

4.3 Humedad relativa

La humedad relativa del aire es sin duda una de las variables más importantes durante el estudio de los procesos fotocatalíticos, la cual tiene dos funciones diferentes: A niveles bajos de humedad se pueden mantener constantes las velocidades de oxidación por reposición de los grupos hidroxilos consumidos en la reacción. Sin embargo a concentraciones elevadas de humedad puede llegar a dificultar el proceso fotoactivo, al disminuir la concentración superficial del sustrato en los sitios activos por la adsorción competitiva del agua [57].

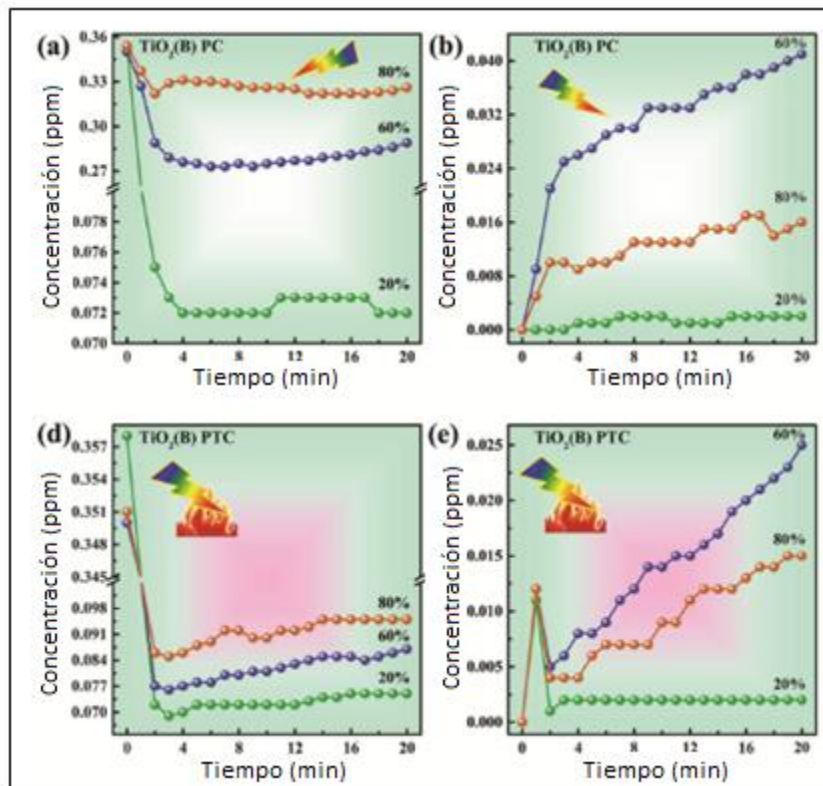
De acuerdo al estudio realizado por He Ma et al sobre las microesferas de TiO₂, los investigadores analizaron la actividad fotocatalítica y catalítica fototérmica a diferentes valores de HR como se muestra en la Figura 22. Evidenciando que una disminución del 40-20% de la HR conlleva a una mayor capacidad de oxidación tanto en la fotocatalisis como la catálisis fototérmica en las microesferas de TiO₂ y de TiO₂ P25 e indicando que una HR más baja, beneficia una mayor no-selectividad hacia el NO₂. Por otro lado, cuando la HR aumentó del 40% al 60% y 80%, el TiO₂ P25 no mostró ningún cambio significativo en la conversión de NO, sin embargo, la concentración de NO₂ aumentó drásticamente y la no-selectividad de NO₂ disminuyó notoriamente, afectando la eficiencia del proceso. Por consiguiente la capacidad de oxidación del catalizador P25 disminuyó al aumentar la HR, lo que es consistente con los resultados presentados en la literatura [30].

A diferencia del TiO₂ P25, las microesferas de TiO₂ (B) no mostraron una disminución significativa en la tasa de conversión de NO o un aumento en la generación de NO₂ a niveles de HR más alto, donde la no-selectividad de NO₂ expuso un ligero aumento cuando la HR incrementó por encima del 40%, alcanzando porcentajes de 96,18% al 80% de HR. De este modo se concluye que las microesferas de TiO₂ (B) son

catalizadores fototérmicos altamente activos y robustos, con una alta tolerancia a la HR que supera al fotocatalizador TiO₂ P25 comercial [30].

Figura 22.

Concentraciones de NO y NO₂ utilizando microesferas de TiO₂ (B)



Nota: La Figura 22 representa las concentraciones de NO (a,d) y NO₂ (b,e) de experimentos fotocatalíticos y catalíticos fototérmicos bajo 1 mW/cm² de irradiación UV para diferentes valores de humedad relativa. Tomado de: H. Ma, C. Wang, S. Li, X. Zhang, and Y. Liu, “High-humidity tolerance of porous TiO₂(B) microspheres in photothermal catalytic removal of NO_x,” *Chinese J. Catal.*, vol. 41, no. 10, pp. 1622–1632, 2020, doi: 10.1016/S1872-2067(19)63508-4.

En resumen, la actividad catalítica fototérmica de las microesferas de TiO_2 fue superior a la actividad fotocatalítica y al material P25 a niveles altos de HR, a pesar de presentar un ligero aumento en la temperatura del sistema. Como resultado a medida que ocurre la desorción y evaporación del agua en el proceso de catálisis fototérmica, se inhibe la producción de radicales hidroxilos, convirtiendo los radicales superóxido en la especie de oxígeno activo dominante y conduciendo tanto una mayor oxidación de NO a NO_3^- como una mejor no-selectividad hacia el NO_2 . Determinando que las microesferas de TiO_2 (B) son candidatos prometedores para la eliminación de NO en condiciones ambientales cálidas y húmedas [30].

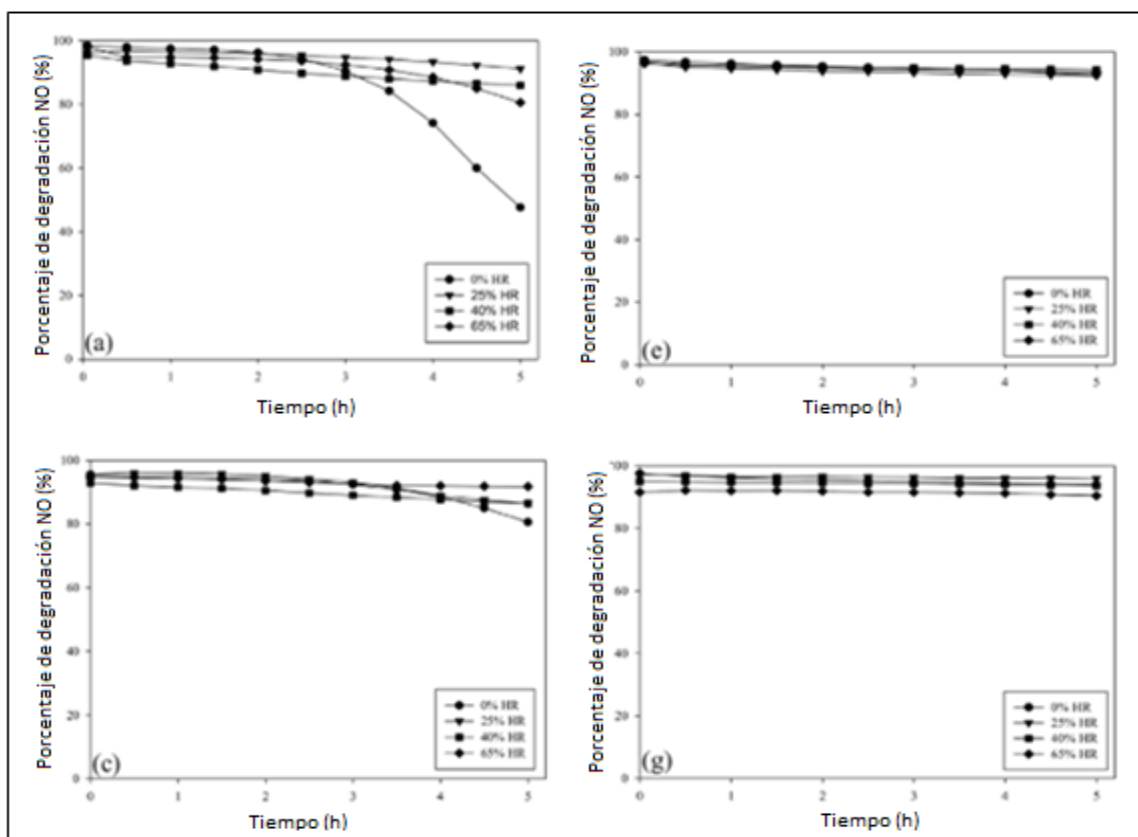
Del mismo modo M.J Hernández Rodríguez et al estudiaron el efecto de la humedad relativa en el proceso fotocatalítico utilizando Au y Pt con fotodeposición (P) y reducción química (C) mediante la metodología de Dip Coating como se menciona con anterioridad. Para ello los autores analizaron el efecto de la humedad relativa a diferentes grados durante la fotoactividad de los catalizadores modificados para la oxidación de NO como se muestra en la Figura 23. Obteniendo altos valores de remoción de NO, cercanos al 80% para el Pt-P (Figura 23a) y el Pt-C (Figura 23c) pasadas las 5 h, a excepción del Pt-P en ausencia de humedad, lo que dificultó la oxidación de los NO. De este modo el fotocatalizador Pt-P presentó una caída brusca después de las 2,5 h y para el Pt-C una ligera disminución pasadas las 3 h. Igualmente la presencia de humedad en el proceso afectó en mayor proporción al catalizador de Pt-P, al favorecer la competencia de las moléculas del contaminante con las del agua por los centros de adsorción del fotocatalizador [39]. Así como la reducción de la adsorción de las moléculas para su posterior oxidación atribuida a la formación de capas de agua en la superficie del TiO_2 como bien menciona Sleiman et al [58]. No obstante, el Pt-C mantiene un porcentaje de degradación más estable para todos los niveles de humedad en su actividad fotocatalítica.

A pesar que la activación de los catalizadores bajo luz UV mostraron una alta actividad continua pasadas las 5 horas, Wu et al menciona la posibilidad de generarse una desactivación importante por el uso de tiempos prolongados de iluminación. Donde los Pt^{2+} formados a partir de la corrosión con HNO_3 y los enlaces $\text{Pt}^{\text{n}+}$ -nitrosilo inhiben la

oxidación, a pesar de que las especies oxidadas de Pt se reducen gracias al efecto de iluminación [59]. Ahora bien, para los materiales Au-P (Figura 23e) y Au-C (Figura 23g) se lograron altos porcentajes de oxidación de NO superiores al 90%, independientemente de las condiciones de humedad consideradas. Como resultado la presencia de esta variable no impidió la fotoactividad con respecto a la oxidación del NO, manteniéndolo estable durante las 5 h de iluminación [39].

Figura 23.

Degradación de NO vs tiempo con diferentes grados de HR



Nota. La Figura 23 representa el porcentaje de degradación de NO para Pt-P (a), Pt-C (c), Au-P(e) y Au-C (g) a diferentes grados de humedad relativa. Tomado de: M. J. Hernández Rodríguez, E. Pulido Melián, D. García Santiago, O. González Díaz, J. A. Navío, and J. M. Doña Rodríguez, “NO photooxidation with TiO₂ photocatalysts modified with gold and platinum,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 205, no. x, pp. 148–157, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.12.006

4.4 Tasa de flujo y adsorción de los contaminantes de NOx.

Otra de las variables fundamentales que determina la degradación de los contaminantes NOx y estima el rendimiento del proceso fotocatalítico y la adsorción de los contaminantes para su posterior conversión a nitratos es la tasa de flujo. Variable estudiada por Cesar Casagrande et al con el uso de un cemento fotocatalítico realizado por el método de mezclado, el cual fue analizado con tasas de flujo de 1, 3 y 5 L/min. Detectando que un mayor caudal durante el proceso fotocatalítico, genera una reducción en el porcentaje de degradación de los NOx debido al tiempo en el que las moléculas de NOx permanecen en contacto con la superficie del TiO₂ activado, como se muestra en la Figura 24. Caso contrario a cuando se aplica una tasa de flujo de gas más baja, lo que permite que las moléculas de NOx permanezcan más tiempo en la superficie fotocatalítica del cemento y así aumentar la probabilidad de ser oxidadas por las nanopartículas de TiO₂, logrando una reacción más efectiva en comparación con el uso de tasas de flujo de gas altas. Adicionalmente los autores observaron que una mayor concentración de nanopartículas de TiO₂ en la composición de cementos, incrementa la eficiencia de remoción de los gases NOx en la atmósfera de ensayo, al disponer una mayor área de superficie activa y de superficie nanoestructurada en la reacción cuando se proporciona radiación, principalmente para un caudal inferior a 3 L/min. Sin embargo, el impacto del flujo de gas en el proceso fotocatalítico resulta ser mayor que el aumento de la concentración de nanopartículas de TiO₂ en la composición del cemento, especialmente cuando se aplican caudales más altos. De modo que la concentración de nanopartículas de TiO₂ presentó un alto impacto en la eficiencia de la fotocatalisis cuando se utilizó un flujo de 1 L/min, logrando un porcentaje de degradación de los NOx de más del 90% con el uso de un 3-10% de nanopartículas de TiO₂ en el cemento. A pesar de esto, cuanto mayor sea el caudal, menor será tanto el efecto de la concentración como la eficiencia de las nanopartículas para la degradación de dichos contaminantes [31].

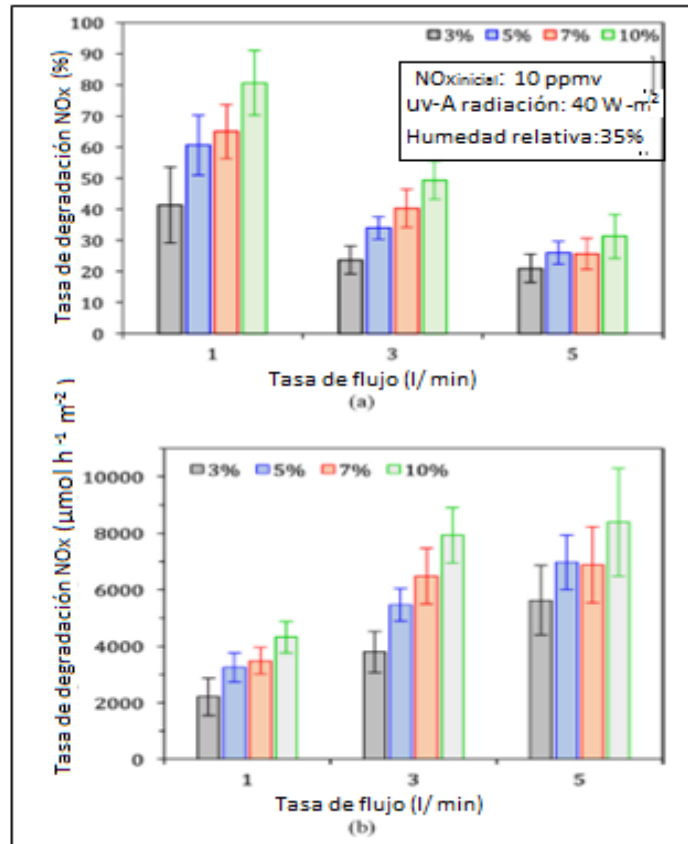
Con respecto al uso de un flujo fijo de 5 L/min, los autores identificaron un punto de saturación para la eficiencia de degradación de los NOx generado por la disminución del 50% en la degradación, al emplear entre el 3-10% de nanopartículas de TiO₂ en el

cemento. Razón por la cual después de un cierto valor de caudal, los resultados obtenidos sugieren que las concentraciones crecientes de nanopartículas de TiO_2 , no tienen un efecto significativo en la relación de eficiencia para la degradación de contaminantes[31].

Con respecto a la tasa de flujo, se verificó que entre mayor sea esta variable mejor será la tasa de degradación del contaminante como se ilustra en la Figura 24b. Lo cual se atribuye al volumen de gas que pasa por un área determinada en un período de tiempo, que permite oxidar una mayor cantidad de moléculas de NO_x que pasan sobre la superficie catalítica, considerando una degradación lineal durante un periodo de tiempo. Por ende la aplicación de un mayor caudal, permitirá la adsorción de los productos de oxidación en la superficie de las nanopartículas de TiO_2 y su rápida eliminación, permitiendo así la renovación de la superficie y favoreciendo la reacción fotocatalítica [31].

Figura 24.

Porcentaje de remoción y tasa de remoción de los NO_x



Nota. La Figura 24 representa el porcentaje de remoción de los NO_x (a) y la tasa de remoción de los NO_x (b) con variaciones en la tasa de flujo. Las líneas representan la desviación estándar. Tomado de: C. A. Casagrande, W. L. Repette, and D. Hotza, "Effect of environmental conditions on degradation of NO_x gases by photocatalytic nanotitania-based cement mortars after long-term hydration," *J. Clean. Prod.*, vol. 274, no. x, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.123067.

CONCLUSIONES

Teniendo en cuenta la revisión bibliográfica sobre el uso del fotocatalizador TiO_2 para la remoción de contaminantes tipo NO_x , se puede concluir que:

Se pudo comprobar que existe un aumento exponencial en la cantidad de investigaciones publicadas con respecto al uso del TiO_2 para la remoción de gases contaminantes tipo NO_x en el aire como se denota en la Figura 5. De igual manera se evidenció que el área del conocimiento que más se interesa en desarrollar investigaciones en el área de la fotocatalisis con TiO_2 es la Ingeniería Química, como se observa en la Figura 6, pues esta profesión, puede enfocarse en el estudio y el diseño de nuevos materiales y tecnologías ambientalmente amigables, específicamente en áreas como la catálisis. China, Japón, Korea del Sur y Estados Unidos son los países que más investigaciones han desarrollado sobre el tema como se muestra en la Figura 7 al ser algunas de las naciones más contaminantes del mundo que intentan buscar soluciones efectivas para la contaminación atmosférica.

Existen diferentes metodologías para la realización de materiales fotocatalíticos mediante recubrimientos con TiO_2 , en este documento se muestran algunas de las más comunes realizadas por los investigadores, sin embargo, la elección de una o de otra dependerá de factores como función del material, disponibilidad de equipos o costos relacionados. Por ejemplo, cuando se realizan materiales de construcción como cemento se prefiere optar por el mezclado, si se quiere obtener asfalto fotocatalítico recubierto con TiO_2 se suele usar Spray Coating, si por el contrario se quieren desarrollar materiales compuestos y novedosos que mejoren las propiedades del catalizador; es común usar impregnación o el método sol-gel debido a sus bajos costos, y a la facilidad de hacer películas de alto interés tecnológico. De igual manera el método Dip coating se utiliza generalmente para realizar películas y controlar el espesor del recubrimiento. No obstante, después del desarrollo de un material con recubrimiento se recomienda hacer caracterizaciones para verificar el esparcimiento, determinar morfologías, estructuras y propiedades de interés como el área superficial o el tamaño de poro.

Analizar las variables del proceso fotocatalítico es muy importante a la hora de determinar la efectividad y la remoción de los NO_x, se analizaron 4 variables que han sido las principales y comúnmente estudiadas por los investigadores. En cuanto a las características físico-químicas del catalizador se determinó que morfologías finas, alta porosidad, buena área superficial y alto grado de dispersión del TiO₂ generan mayores porcentajes de remoción de los NO_x. La fuente e intensidad de radiación son variables que afectan en gran medida el proceso ya que, el TiO₂ al presentar una banda prohibida relativamente grande (~3.2 eV) no tiene gran efectividad bajo luz solar por lo que es necesaria la modificación o introducción de cocatalizadores. En todas las investigaciones se demuestra que el TiO₂ alcanza mayores remociones de NO_x bajo luz UV que bajo luz visible, asimismo una mayor intensidad de radiación UV del material, permite una mejor degradación de los contaminantes al inducir el fenómeno fotocatalítico por la generación y excitación de más sitios reactivos en las partículas superficiales del TiO₂. La HR podría ser una de las variables que más impacto tienen en el proceso de remoción pues a niveles bajos de humedad se pueden mantener constantes las velocidades de oxidación por reposición de los grupos hidroxilos consumidos en la reacción. Sin embargo a concentraciones elevadas de humedad puede llegar a dificultar el proceso fotoactivo, al disminuir la concentración superficial del sustrato en los sitios activos por la adsorción competitiva del agua, por lo que generalmente a niveles bajos de HR aumenta la remoción. Para la tasa de flujo y adsorción de los NO_x a mayor caudal durante el proceso fotocatalítico, genera una reducción en el porcentaje de degradación de los NO_x debido al tiempo en el que las moléculas de NO_x permanecen en contacto con la superficie del TiO₂ activado, es decir menor adsorción de estas moléculas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] N. García Rojas, P. Villanueva Díaz, E. Campos Medina, and A. Velázquez Rodríguez, “Análisis de la adsorción como método de pulimiento en el tratamiento de aguas residuales,” *Quivera. Rev. Estud. Territ.*, vol. 14, no. 1, pp. 109–129, 2012.
- [2] Ministerio de ambiente y desarrollo , “Contaminación Atmosférica |.” <https://www.minambiente.gov.co/index.php/component/content/article/1801-plantilla-> (accessed Dec. 11, 2020).
- [3] A. Fernández Tena and P. Casan Clarà, “Use of Computational Fluid Dynamics in Respiratory Medicine,” *Arch. Bronconeumol.*, vol. 51, no. 6, pp. 293–298, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.arbr.2015.03.005.
- [4] V. Escobar Barrios, “Fotocatalizadores, una alternativa para degradación de contaminantes - Conacyt - | La Crónica de Hoy,” 2016. <https://www.cronica.com.mx/notas/2016/988450.html> (accessed Dec. 11, 2020).
- [5] S&P(Organization), “Humedad relativa, específica y absoluta.” <https://www.solerpalau.com/es-es/blog/humedad-relativa-especifica-absoluta/> (accessed Dec. 11, 2020).
- [6] A. Lira Oliver and A. B. Guevara, “Irradiancia y radiancia.”
- [7] G. de E. Ministerio para la transición Ecológica y el reto demográfico, “Óxidos de Nitrógeno.” <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/calidad-del-aire/salud/oxidos-nitrogeno.aspx> (accessed Dec. 11, 2020).
- [8] B. Ohtani, O. O. Prieto-Mahaney, D. Li, and R. Abe, “What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 216, no. 2–3, pp. 179–182, 2010, doi: 10.1016/j.jphotochem.2010.07.024.
- [9] M. J. H. Rodríguez, “Eliminación de NO_x mediante fotocatalisis heterogénea Tesis Doctoral,” Universidad de las Palmas de Gran Canaria, 2017.
- [10] A. M. F. Icp-csic, “Guía Práctica de la Fotocatálisis Aplicada a Infraestructuras Urbanas.”
- [11] X. Wang and D. L. Mauzerall, “ARTICLE IN PRESS Characterizing distributions of surface ozone and its impact on grain production in China , Japan and South Korea : 1990 and 2020,” vol. 38, no. 2004, pp. 4383–4402, 2020, doi: 10.1016/j.atmosenv.2004.03.067.
- [12] J. S. Dalton, P. A. Janes, N. G. Jones, J. A. Nicholson, K. R. Hallam, and G. C. Allen, “Photocatalytic oxidation of NO_x gases using TiO₂: a surface spectroscopic approach,” vol. 120, no. x, pp. 415–422, 2002.

- [13] I. Papailias, N. Todorova, T. Giannakopoulou, J. Yu, D. Dimotikali, and C. Trapalis, "Photocatalytic activity of modified g-C₃N₄/TiO₂ nanocomposites for NO_x removal," *Catal. Today*, vol. 280, pp. 37–44, 2017, doi: 10.1016/j.cattod.2016.06.032.
- [14] A. I. C. Benigno Sánchez José Peral, Marta I. Litter, "Purificación de gases por fotocatalisis heterogénea: Estado del arte," *Elimin. Contam. por Fotocatálisis Heterogénea*, no. 2, p. 24, 2001.
- [15] S. Cerro, R. Galindo, and G. Monrós, "Aplicación de la fotocatalisis a la eliminación de contaminantes," *Acta Científica y Tecnológica*, no. January 2013, 2015.
- [16] L. Gonzáles Espinoza, "Decoloración de rojo de metilo en medio ácido por adsorción y fotocatalisis en un material compuesto de óxido de grafito reducido y dióxido de titanio," 2016.
- [17] J. Hernandez, "Desarrollo de materiales nanoestructurados 'dióxido de titanio con oro (AU/TIO₂)', para a descomposición de moóxido de nitrógeno y metil terbutileter, en sistemas fotocatalíticos.," p. 9, 2012.
- [18] P. Caballero Pelaéz, "Pinturas fotocatalíticas. Descontaminación y limpieza de túneles," 2019. <https://www.obrasurbanas.es/pinturas-fotocataliticas-tuneles/> (accessed May 09, 2020).
- [19] E. L. Hipólito, "Purificación de aire mediante oxidación fotocatalítica de gases contaminantes nox: estudio de los fotocatalizadores TiO₂ Y ZnO," 2015.
- [20] F. Granda and G. Hincapié, "Sistemas fotocatalíticos para el tratamiento de VOCs en corrientes gaseosas: aspectos básicos y aplicaciones.," *ResearchGate*, vol. 10, p. 10, 2015, [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/320776374_Sistemas_fotocataliticos_para_el_tratamiento_de_VOCs_en_corrientes_gaseosas_aspectos_basicos_y_aplicaciones.
- [21] W. Fan, K. Y. Chan, C. Zhang, K. Zhang, Z. Ning, and M. K. H. Leung, "Solar photocatalytic asphalt for removal of vehicular NO_x: A feasibility study," *Appl. Energy*, vol. 225, no. x, pp. 535–541, 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.04.134.
- [22] J. Lasek, Y. H. Yu, and J. C. S. Wu, "Removal of NO_x by photocatalytic processes," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 14, no. 1, pp. 29–52, 2013, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.08.002.
- [23] M. R. Placeres, F. D. Olite, and M. Á. Toste, "La contaminación del aire: Su repercusión como problema de salud," *Rev. Cubana Hig. Epidemiol.*, vol. 44, no. 2, 2006.
- [24] N. Hilario Roman, "Emisiones Contaminantes De Vehiculos Del Distrito De Huancayo," *Univ. Nac. del Cent. Perú*, p. 165, 2017.
- [25] Cagatay Gülsen, "Estudio revela que China es el país que más contamina el aire," 2019. <https://www.aa.com.tr/es/economía/estudio-revela-que-china-es-el-país-que->

más-contamina-el-aire/1506557 (accessed Oct. 02, 2020).

- [26] “Top 5 países más contaminantes.” <https://www.sostenibilidad.com/medio-ambiente/top-5-paises-mas-contaminantes/> (accessed Oct. 02, 2020).
- [27] A. Mittal *et al.*, “Non-metal modified TiO₂: a step towards visible light photocatalysis,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, no. 4, pp. 3186–3207, 2019, doi: 10.1007/s10854-018-00651-9.
- [28] D. N. Durango Moncayo and J. J. Galinedez Gámez, “Evaluación de un proceso de fotocatalisis del dióxido de titanio para la neutralización de óxidos de nitrógeno generados por la combustión de ACPM,” vol. 5, no. 2, pp. 96–102.
- [29] B. A. Atzl, M. Pupp, and M. Rupprich, “The use of photocatalysis and titanium dioxide on diesel exhaust fumes for NO_x reduction,” *Sustain.*, vol. 10, no. 11, pp. 1–13, 2018, doi: 10.3390/su10114031.
- [30] H. Ma, C. Wang, S. Li, X. Zhang, and Y. Liu, “High-humidity tolerance of porous TiO₂(B) microspheres in photothermal catalytic removal of NO_x,” *Chinese J. Catal.*, vol. 41, no. 10, pp. 1622–1632, 2020, doi: 10.1016/S1872-2067(19)63508-4.
- [31] C. A. Casagrande, W. L. Repette, and D. Hotza, “Effect of environmental conditions on degradation of NO_x gases by photocatalytic nanotitania-based cement mortars after long-term hydration,” *J. Clean. Prod.*, vol. 274, no. x, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.123067.
- [32] X. Xie, C. Hao, Y. Huang, and Z. Huang, “Influence of TiO₂-based photocatalytic coating road on traffic-related NO_x pollutants in urban street canyon by CFD modeling,” *Sci. Total Environ.*, vol. 724, no. x, pp. 1–11, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.138059.
- [33] L. Liao *et al.*, “Photocatalysis assisted simultaneous carbon oxidation and NO_x reduction,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 202, no. x, pp. 381–387, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.09.042.
- [34] N. Todorova, T. Giannakopoulou, S. Karapati, D. Petridis, T. Vaimakis, and C. Trapalis, “Composite TiO₂/clays materials for photocatalytic NO_x oxidation,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 319, no. 1, pp. 113–120, 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.07.020.
- [35] W. Xie, G. Zhang, B. Mu, Z. Tang, and J. Zhang, “The promoting effect of palygorskite on CeO₂-WO₃-TiO₂ catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 192, no. May, pp. 1–10, 2020, doi: 10.1016/j.clay.2020.105641.
- [36] S. Raja and M. S. Alphin, “Systematic effects of Fe doping on the activity of V₂O₅/TiO₂-carbon nanotube catalyst for NH₃-SCR of NO_x,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 22, no. 7, 2020, doi: 10.1007/s11051-020-04919-2.
- [37] Y. zhen Liu *et al.*, “Enhancement of the activity of Cu/TiO₂ catalyst by Eu modification for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃,” *Environ. Sci. Pollut.*

- Res., vol. 27, no. 22, pp. 27663–27673, 2020, doi: 10.1007/s11356-020-09101-8.
- [38] Y. H. Tseng and B. K. Huang, “Photocatalytic degradation of NO_x using Ni-containing TiO₂,” *Int. J. Photoenergy*, vol. 2012, 2012, doi: 10.1155/2012/832180.
- [39] M. J. Hernández Rodríguez, E. Pulido Melián, D. García Santiago, O. González Díaz, J. A. Navío, and J. M. Doña Rodríguez, “NO photooxidation with TiO₂ photocatalysts modified with gold and platinum,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 205, no. x, pp. 148–157, 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.12.006.
- [40] M. Robotti *et al.*, “Photocatalytic abatement of NO_x by C-TiO₂/polymer composite coatings obtained by low pressure cold gas spraying,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 362, pp. 274–280, 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.11.207.
- [41] N. Todorova, T. Giannakopoulou, K. Pomoni, J. Yu, T. Vaimakis, and C. Trapalis, “Photocatalytic NO_x oxidation over modified ZnO/TiO₂ thin films,” *Catal. Today*, vol. 252, pp. 41–46, 2015, doi: 10.1016/j.cattod.2014.11.008.
- [42] L. Carballo, “Preparación de catalizadores:,” *Univ. Nac. Colomb.*, vol. 7600, pp. 0–2, 2017.
- [43] “Proceso de sonicacion (principio de funcionamiento baño de ultrasonido).” [\(https://www.equiposylaboratorio.com/portal/articulo-ampliado/proceso-de-sonicacion-\(principio-de-funcionamiento-baNo-de-ultrasonido\)\)](https://www.equiposylaboratorio.com/portal/articulo-ampliado/proceso-de-sonicacion-(principio-de-funcionamiento-baNo-de-ultrasonido)) (accessed Oct. 20, 2020).
- [44] G. Valverde Aguilar, “Introductory Chapter: A Brief Semblance of the Sol-Gel Method in Research,” in *Sol-Gel Method - Design and Synthesis of New Materials with Interesting Physical, Chemical and Biological Properties*, IntechOpen, 2019.
- [45] S. G. Ullattil and P. Periyat, “Sol-Gel Synthesis of Titanium Dioxide,” no. February, pp. 271–283, 2017, doi: 10.1007/978-3-319-50144-4_9.
- [46] U. Schubert, “Chemical modification of titanium alkoxides for sol-gel processing,” *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 35–36, pp. 3701–3715, 2005, doi: 10.1039/b504269k.
- [47] K. V. Baiju, P. Periyat, W. Wunderlich, P. Krishna Pillai, P. Mukundan, and K. G. K. Warriar, “Enhanced photoactivity of neodymium doped mesoporous titania synthesized through aqueous sol-gel method,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 43, no. 3, pp. 283–290, 2007, doi: 10.1007/s10971-007-1590-2.
- [48] P. Periyat, K. V. Baiju, P. Mukundan, P. K. Pillai, and K. G. K. Warriar, “Aqueous colloidal sol-gel route to synthesize nanosized ceria-doped titania having high surface area and increased anatase phase stability,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 43, no. 3, pp. 299–304, 2007, doi: 10.1007/s10971-007-1583-1.
- [49] J. Puetz and M. A. Aegerter, “Dip Coating Technique,” *Sol-Gel Technol. Glas. Prod. Users*, pp. 37–48, 2004, doi: 10.1007/978-0-387-88953-5_3.
- [50] I. A. Neacșu, A. I. Nicoară, O. R. Vasile, and B. Ș. Vasile, “Inorganic micro- and

nanostructured implants for tissue engineering,” *Nanobiomaterials Hard Tissue Eng. Appl. Nanobiomaterials*, pp. 271–295, 2016, doi: 10.1016/B978-0-323-42862-0.00009-2.

- [51] Q. El confidencial, “El precio del dióxido de titanio permanece inmutable,” 2015. <https://www.elconfidencialquimico.com/los-elevados-stocks-aun-existentes-en-europa-evitan-la-apreciacion-del-dioxido-de-titanio-durante-el-q2/> (accessed Feb. 10, 2021).
- [52] “Spray Coating Machine Price, 2021 Spray Coating Machine Price Manufacturers & Suppliers | Made-in-China.com.” https://www.made-in-china.com/products-search/hot-china-products/Spray_Coating_Machine_Price.html (accessed Feb. 11, 2021).
- [53] J. Manjarres Martínez, “Evaluación de la actividad fotocatalítica de la mezcla TiO_2/ZnO en la remoción de azul de metileno,” Fundación Universidad de América, 2019.
- [54] Ossila, “Dip Coater, Low Price Precision Dip Coating Machine | Ossila.” <https://www.ossila.com/products/dip-coater?variant=8806309101685> (accessed Feb. 11, 2021).
- [55] A. Sclafani and J. M. Herrmann, “Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various anatase and rutile forms of titania in pure liquid organic phases and in aqueous solutions,” *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 32, pp. 13655–13661, 1996, doi: 10.1021/jp9533584.
- [56] D. Curcó, J. Giménez, A. Addardak, S. Cervera-March, and S. Esplugas, “Effects of radiation absorption and catalyst concentration on the photocatalytic degradation of pollutants,” *Catal. Today*, vol. 76, no. 2–4, pp. 177–188, 2002, doi: 10.1016/S0920-5861(02)00217-1.
- [57] T. N. Obee and S. O. Hay, “Effects of moisture and temperature on the photooxidation of ethylene on titania,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 7, pp. 2034–2038, 1997, doi: 10.1021/es960827m.
- [58] M. Sleiman, P. Conchon, C. Ferronato, and J. M. Chovelon, “Photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels (ppbv): Towards a better assessment of conversion, reaction intermediates and mineralization,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 86, no. 3–4, pp. 159–165, 2009, doi: 10.1016/j.apcatb.2008.08.003.
- [59] Z. Wu, Z. Sheng, Y. Liu, H. Wang, and J. Mo, “Deactivation mechanism of PtOx/TiO_2 photocatalyst towards the oxidation of NO in gas phase,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 185, no. 2–3, pp. 1053–1058, 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.10.013.

GLOSARIO

Adsorción: “Fenómeno mediante el cual se concentra una sustancia sobre la superficie en fase líquida o sólida a partir de fuerzas de Van der Waals, electrostáticas, covalentes o intercambio iónico” [1].

Contaminación atmosférica: “Fenómeno de acumulación de sustancias o elementos en estado sólido, líquido o gaseoso causantes de efectos adversos en el medio ambiente, los recursos naturales y la salud de las personas” [2].

Dinámica de fluidos computacional: “Técnica informática que simula sistemas o condiciones del movimiento de los fluidos en transferencia de calor, fenómenos como reacciones químicas, combustión entre otros” [3].

Fotocatalizador: “Compuestos cuya capacidad semiconductor permite el transporte de electrones una vez sean excitados por alguna fuente de energía como luz UV o solar” [4].

Humedad relativa: “Relación entre la cantidad de vapor de agua contenida en el aire y la máxima cantidad en el aire capaz de contener a esa temperatura” [5].

Irradiancia: Magnitud utilizada para describir la potencia incidente por unidad de superficie de todo tipo de radiación electromagnética [6].

Óxidos de nitrógeno: “Gases emitidos en los procesos de combustión de vehículos, instalaciones industriales de alta temperatura y de generación eléctrica, formados por la oxidación que sufre el nitrógeno atmosférico” [7].

Fotocatalizador TiO₂ P25: “Es dióxido de titanio puro de partículas finas, compuesto de cristales de anatasa y rutilo, siendo la proporción comúnmente utilizada 70:30 o 80:20 respectivamente. Debido a su alta pureza, alta área de superficie específica y combinación única de estructura cristalina de anatasa y rutilo, el producto es adecuado para muchas aplicaciones catalíticas y fotocatalíticas”[8]

ANEXOS

ANEXO 1.

PROCESO DE PREPARACIÓN DE LAS MICROESFERAS DE TiO_2 EN DIAGRAMA DE FLUJO

