

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



**DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS FOTOACTIVOS FABRICADOS
A PARTIR DE HETEROESTRUCTURAS α - β - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ Y
MATERIALES CEMENTANTES ALTERNATIVOS**

Por

MERCEDES SHARON VEGA MENDOZA

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
“MAESTRÍA EN CIENCIAS con Orientación en Ingeniería Ambiental”**

Agosto, 2020



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

FECHA: 2020/08/30

DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
PRESENTE.-

Estimado Dr. Fajardo San Miguel,

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de **TESIS**, cuyo título es **“Desarrollo de recubrimientos fotoactivos fabricados a partir de heteroestructuras α - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ y materiales cementantes alternativos”**, que presenta el **ING. MERCEDES SHARON VEGA MENDOZA**, como requisito parcial para obtener el grado de **MAESTRA EN CIENCIAS**, del programa **MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL**.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento **CUENTA** con la calidad y nivel **CIENTÍFICO**, adecuados para su defensa, por lo que dictamino que este trabajo sea **APROBADO**.

Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente,

Dr. Daniel Sánchez Martínez

Evaluador





UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FIC

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL

FECHA: 2020/agosto/24

DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL

SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

PRESENTE.-

Estimado Dr. Fajardo San Miguel,

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de **TESIS**, cuyo título es **“Desarrollo de recubrimientos fotoactivos fabricados a partir de heteroestructuras α - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ y materiales cementantes alternativos”**, que presenta el **ING. MERCEDES SHARON VEGA MENDOZA**, como requisito parcial para obtener el grado de **MAESTRA EN CIENCIAS**, del programa **MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL**.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento **CUENTA** con la calidad y nivel **CIENTÍFICO**, adecuados para su defensa, por lo que dictamino que este trabajo sea **APROBADO**.

Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente,


Dr. Víctor Hugo Guerra Cobián

Evaluador





UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

17/septiembre/2020

DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL
SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
PRESENTE.-

Estimado Dr. Fajardo San Miguel,

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de **TESIS**, cuyo título es "**Desarrollo de recubrimientos fotoactivos fabricados a partir de heteroestructuras α - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ y materiales cementantes alternativos**", que presenta el **ING. MERCEDES SHARON VEGA MENDOZA**, como requisito parcial para obtener el grado de **MAESTRA EN CIENCIAS**, del programa **MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL**.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento **CUENTA** con la calidad y nivel **CIENTÍFICO**, adecuados para su defensa, por lo que dictamino que este trabajo sea **APROBADO**.

Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente,

Dra. Edith Luévano Hipólito

Evaluador



**DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS FOTOACTIVOS FABRICADOS
A PARTIR DE HETEROESTRUCTURAS α - β -Bi₂O₃/Bi₂O₂CO₃ Y
MATERIALES CEMENTANTES ALTERNATIVOS**

Aprobación de la Tesis

Dra. Edith Luévano Hipólito
Asesora de Tesis

Dr. Víctor Hugo Guerra Cobián
Evaluador de Tesis

Dr. Daniel Sánchez Martínez
Evaluador de Tesis

Dr. Gerardo Fajardo San Miguel
Subdirector de Estudios de Posgrado e investigación

RESUMEN

Mercedes Sharon Vega Mendoza

Fecha de graduación: octubre 2020

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ingeniería Civil

**Título de estudio: DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS FOTOACTIVOS
FABRICADOS A PARTIR DE HETEROESTRUCTURAS α -
 β - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ Y MATERIALES CEMENTANTES
ALTERNATIVOS**

Número de páginas: 97

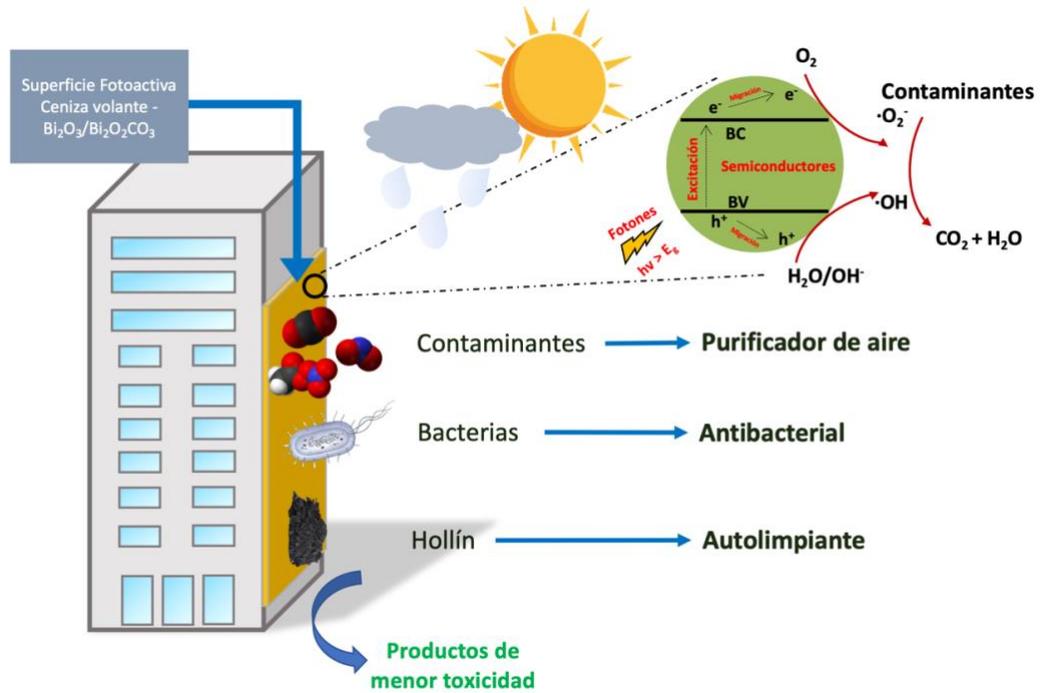
**Candidato para el grado Maestría
en Ciencias con Orientación en
Ingeniería Ambiental**

Propósito y Método del estudio: En la actualidad existen altos niveles de contaminación en nuestros recursos naturales. En el aire, diferentes contaminantes han destacado por los graves efectos adversos que provocan en el medio ambiente y en la salud de los seres vivos. Como solución a dicha problemática, en el área de la construcción se ha buscado el desarrollo e implementación de recubrimientos fotocatalíticos, cuya principal función es mantener la superficie de las edificaciones limpia, eliminar una gran cantidad de contaminantes del aire, así como eliminar bacterias presentes en el medio

ambiente. Para asegurar altas eficiencias en estas aplicaciones, es crucial la selección y el diseño del material fotocatalizador que cuente con las propiedades fisicoquímicas necesarias como una activación con luz solar, transferencia eficiente de cargas fotogeneradas, alta área superficial, estabilidad y que sea abundante en la corteza terrestre. Por lo que, en este trabajo de investigación se propone el uso de óxido de bismuto (Bi_2O_3) en sus formas cristalinas: monoclinica (α) y tetragonal (β), así como el uso de heteroestructuras $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ como fotocatalizadores, para ser incorporados en recubrimientos y morteros con actividad fotocatalítica. Los materiales fueron sintetizados por tres métodos: solvent-deficient, hidrotermal y microondas. Además, fueron caracterizados por las técnicas: difracción de rayos-X en polvo, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de reflectancia difusa, potencial Z y fisisorción de nitrógeno. Con el objetivo de buscar de minimizar el impacto ambiental del material de construcción, se propone el uso de un cementante alternativo cero-cemento proveniente de un sub-producto de reacción generado en la zona norte de México (ceniza volante).

Contribuciones y Conclusiones: La eficiencia fotocatalítica de los prototipos fabricados fue evaluada en ensayos de autolimpieza, descontaminación del aire y antibacterial utilizando diferentes moléculas y bacterias modelo como azul de metileno, formaldehído y *Escherichia Coli* y *Staphylococcus Aureus*, respectivamente. De acuerdo con los resultados fue posible la obtención de un recubrimiento con la capacidad autolimpiante de 30%, una eficiencia descontaminante del aire de 97% y hasta un 96% de inhibición bacteriana bajo

irradiación tipo solar. A continuación, se muestra el resumen gráfico de este trabajo de investigación.



Dra. Edith Luévano Hipólito

Asesora de tesis

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer:

A mi asesora de tesis, la **Dra. Edith Luévano Hipólito**, por dedicar parte de su tiempo en guiarme durante todo el proceso de investigación y desarrollo de tesis. Por su paciencia, dedicación y motivación que me ayudó a concluir este proyecto.

A la **Dra. Miriam Estévez Gonzáles (CFATA-UNAM)** y al **Dr. Antonio Cervantes Chávez (UAQ)**, por permitirme trabajar en sus laboratorios durante mi estancia de investigación, y por compartir sus conocimientos que sumaron en desarrollo del proyecto.

Al **M. en I. Gerardo Antonio Fonseca Hernández**, por todo el apoyo técnico brindado en la caracterización mecánica y análisis de resultados realizados en el Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la UNAM.

Al Instituto de ingeniería civil, de la **Universidad Autónoma de Nuevo León**, por la oportunidad de cursar la Maestría en Ciencias con Orientación en Ingeniería Ambiental.

Al **Departamento de Ecomateriales y Energía**, por brindarme la infraestructura para el desarrollo del proyecto de investigación y al cuerpo académico: **Dra. Leticia Torres, Dr. Isaías Juárez, Dra. Roció Alfaro, Dra. Elvira Zarazúa, Dr. Daniel Sánchez**, por sus consejos y aportaciones. También agradezco el apoyo de **QFB. Silvia López** y **M.C. Daniel Hernández** por su valioso apoyo técnico.

A un profesor destacado, el **Dr. Manuel Mora**, por sus aportaciones y por compartir sus conocimientos, consejos y amistad.

A mis compañeros y amigos de la maestría: **LQI. Williams Gonzáles, M.C. Anakaren Saldaña, M.C. Sebastián Galindo, Ing. Mónica Sosa, Dr. Omar Carrasco, M.C. Manuel Ávila, LCC. Francisco Gámez, Ing. Tais Montes de Oca** y **Ing. Alejandro Tijerina**, por su amistad y por todos los momentos compartidos que hicieron memorable este momento.

Y finalmente, a **mi Familia**, que siempre me ha apoyado en cada una de las etapas de mi vida.

TABLA DE CONTENIDO

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES.....	1
1.1. Tecnologías para la remediación de la contaminación del aire.....	5
1.2. Superficies fotoactivas autolimpiantes.....	8
1.3. Análisis crítico de la literatura.....	10
1.4. Materiales fotoactivos.....	15
1.5. Materiales cementantes alternativos.....	17
1.5.1. Cenizas volantes.....	18
1.6. Hipótesis.....	22
1.7. Objetivo general.....	22
1.8. Objetivos específicos.....	23
CAPÍTULO II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	24
2.1. Síntesis de materiales fotoactivos.....	25
2.1.1. Síntesis por el método solvent-deficient.....	25
2.1.2. Síntesis por el método hidrotérmal.....	26
2.1.3. Síntesis por el método microondas.....	27
2.1.4. Síntesis de heteroestructuras Bi ₂ O ₃ /Bi ₂ O ₂ CO ₃	28
2.1.5. Síntesis de β-Bi ₂ O ₃ por el método de precipitación.....	29
2.2. Caracterización de materiales.....	30
2.2.1. Difracción de rayos-X en polvo.....	30
2.2.2. Microscopía electrónica de barrido.....	31
2.2.3. Fisisorción de nitrógeno.....	32
2.2.4. Espectroscopía de UV-Visible.....	33
2.2.5. Potencial Z.....	34

2.2.6. Fluorescencia de rayos X	34
2.3. Fabricación de recubrimientos	35
2.3.1. Ceniza volante.....	35
2.3.2. Rugosidad de las superficies.....	36
2.4. Evaluación fotocatalítica de los recubrimientos	37
2.4.1. Evaluación de propiedades autolimpiantes	37
2.4.2. Evaluación de la propiedad descontaminante del aire	39
2.4.3. Evaluación de la propiedad antibacterial	40
2.4.4. Ensayos de intemperismo acelerado.....	41
CAPÍTULO III. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES FOTOACTIVOS	43
3.1. Difracción de rayos X.....	43
3.2. Microscopía electrónica de barrido	47
3.3. Fisisorción de nitrógeno.....	49
3.4. Espectroscopía UV-Visible.....	51
3.5. Potencial Z	52
3.6. Evaluación fotocatalítica.....	53
3.6.1. Evaluación de la propiedad autolimpiante de los polvos de materiales fotoactivos.....	54
3.6.2. Mecanismo fotocatalítico	57
CAPÍTULO IV. RECUBRIMIENTOS FOTOCATALÍTICOS.....	59
4.1. Caracterización de la ceniza volante	59
4.1.1. Fluorescencia de rayos X	60
4.1.2. Microscopía electrónica de barrido.....	60
4.1.3. Fisisorción de nitrógeno	61
4.2. Caracterización de los recubrimientos	62
4.2.1. Rugosidad	62

4.3. Eficiencia autolimpiante de los recubrimientos fabricados	64
4.4. Eficiencia descontaminante del aire	65
4.5. Eficiencia antibacterial.....	68
4.6. Ensayos de intemperismo acelerado	72
CAPÍTULO V. RESULTADOS DEL ANALISIS DE LAS MUESTRAS β-BI₂O₃ SINTETIZADAS POR EL MÉTODO DE PRECIPITACIÓN.	76
5.1.1. Difracción de rayos-X en polvo	76
5.1.2. Microscopía electrónica de barrido.....	78
5.1.3. Fisisorción de nitrógeno	80
5.1.4. Espectroscopía de UV-Visible	81
5.1.5. Eficiencia autolimpiante de los materiales fotoactivos.....	82
5.1.6. Eficiencia autolimpiante de recubrimientos.....	83
CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES.....	85
ANEXOS	88
6.1. Anexo A	88
6.2. Anexo B	88
REFERENCIAS.....	89

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. a. Fotografía del AMM con una notable contaminación del aire y b. evolución de las concentraciones de distintos contaminantes del aire en el AMM en un periodo de 12 meses (elaboración propia con datos obtenidos de Reporte de calidad del aire y meteorología del AMM).	3
Figura 2. Material particulado depositado sobre la superficie de diferentes acabados arquitectónicos.	4
Figura 3. Esquema del mecanismo fotocatalítico de una superficie autolimpiante.	9
Figura 4. Polimorfos de Bi_2O_3	16
Figura 5. Resumen de la metodología experimental seguida en este trabajo de investigación.	24
Figura 6. Síntesis por método solvent deficient.	26
Figura 7. Síntesis por método hidrotermal.	27
Figura 8. Síntesis por método microondas.	28
Figura 9. Recubrimientos fotoactivos.	36
Figura 10. Equipo para medición de rugosidad de superficies.	37
Figura 11. Espectro de emisión de la lámpara utilizada.	38
Figura 12. Diagrama del sistema utilizado para la evaluación de la eliminación de formaldehído (COV) en fase gas.	40
Figura 13. Difractogramas de los materiales obtenidos por el método solvent-deficient tratados a diferentes temperaturas. * $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$	44
Figura 14. Difractograma de los materiales obtenidos por los métodos a) hidrotermal y b) microondas.	46
Figura 15. Imágenes SEM de las muestras: a-b) SDP. C) SD200, d) SD300, e) SD325, f) SD350, g) SD400 y h) SD500.	48
Figura 16. Imágenes SEM de las muestras: a) HTP, b) HT300 c) MWP y d) MW300.	49
Figura 17. Isotermas de adsorción de nitrógeno de muestras representativas a) materiales precursores y b) heteroestructuras.	49
Figura 18. Espectros de reflectancia difusa convertidos con la función de remisión de Kubelka Munk de algunas muestras representativas.	51
Figura 19. Diagrama de potencial Z para algunas muestras obtenidas por el método solvent-deficient.	53
Figura 20. Eficiencia fotocatalítica en la remoción de AM de polvos de los materiales sintetizados por el método solvent deficient.	55
Figura 21. Evaluación fotocatalítica en la remoción de AM de polvos de los materiales sintetizados por el método HT.	56

Figura 22. Evaluación fotocatalítica en la remoción de AM de polvos de los materiales sintetizados por método MW.....	57
Figura 23. Mecanismo fotocatalítico propuesto en la muestra SD300.....	58
Figura 24. Imágenes SEM de la ceniza volante sin activar.	61
Figura 25. Isotherma de adsorción de ceniza volante.....	62
Figura 26. Grafico de rugosidades de recubrimientos fabricados	63
Figura 27. Perfiles de rugosidad de los recubrimientos fotoactivos.....	64
Figura 28. Eficiencia autolimpiante de los recubrimientos fotoactivos.....	65
Figura 29. Eficiencia descontaminante del aire de los recubrimientos fotoactivos.	67
Figura 30. Eficiencia antibacterial para cepa S. Aureus.....	69
Figura 31. Crecimiento bacteriano de S. Aureus en presencia de materiales fotocatalíticos.	69
Figura 32. Eficiencia antibacterial para cepa E. Coli.....	71
Figura 33. Crecimiento bacteriano de E. Coli en presencia de materiales fotocatalíticos.....	71
Figura 34. Esquema experimental de inhibición bacteriana.....	72
Figura 35. Variación de la eficiencia autolimpiante a diferentes tiempos de intemperismo acelerado.	73
Figura 36. Recubrimientos a) FASDP-0h, b) FASDP-100h, c) FASDP-200h, d) FASDP-300h, e) FAHT300-0h, f) FAHT300-100h, g) FAHT300-200h y h) FAHT300-300h.	74
Figura 37. Porcentaje de carbón en los recubrimientos expuestos a intemperismo a 0, 200 y 300 h.....	75
Figura 38. Difractogramas de las muestras obtenidas por precipitación a) modificando la concentración de NaOH y b) usando diferentes tiempos de reacción.....	77
Figura 39. a) Difractograma de muestra obtenida por precipitación en presencia de CTAB y b) mecanismo de reacción sugerido.....	78
Figura 40. Imágenes SEM de las muestras a) P-8M, b) P-12M y c) P-16M.	79
Figura 41. Imágenes SEM de las muestras a) P-5min, b) P-10min, c) P-15min, d) P-30min, e) PC-5min y f) PC-10min.....	80
Figura 42. Energía de banda prohibida de los materiales sintetizados por precipitación.....	82
Figura 43. Oxidación fotocatalítica de azul de metileno con los materiales sintetizados en forma de polvos.....	83
Figura 44. Eficiencia autolimpiante de los recubrimientos fabricados a partir de los materiales preparados por el método de precipitación.	84

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Ventajas y desventajas de diferentes tecnologías de remediación del aire.	7
Tabla 2. Resumen de antecedentes de superficies autolimpiantes para colorantes.	12
Tabla 3. Resumen de antecedentes de superficies autolimpiantes para contaminantes aéreos.	13
Tabla 4. Resumen de antecedentes de heteroestructuras BO/BOC.	17
Tabla 5. Nomenclatura de muestras por método de precipitación.	29
Tabla 6. Identificación de fases para muestras SD.	45
Tabla 7. Área superficial de muestras representativas.	50
Tabla 8. Energía de banda prohibida de los materiales sintetizados.	52
Tabla 9. Punto isoeléctrico de muestras representativas.	53
Tabla 10. Composición de ceniza volante por FRX.	60
Tabla 11. Área superficial de los materiales sintetizados.	81
Tabla 12. Energía de banda prohibida de los materiales sintetizados.	81

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

En la actualidad existen altos niveles de contaminación en nuestros recursos naturales tales como agua, suelo y aire. Entre estos, la contaminación del aire representa un grave problema debido a que se tiene poco o nulo control sobre su calidad. Los principales contaminantes del aire son el monóxido de carbono (CO), los óxidos de nitrógeno (NO_x), el dióxido de azufre (SO₂), el ozono (O₃), los compuestos orgánicos volátiles (COVs) y el material particulado menor de 10 μm (PM₁₀) y de 2.5 μm (PM_{2.5}) [1,2]. Estos contaminantes del aire pueden generar efectos adversos para la salud de los seres vivos tales como: enfermedades del corazón, enfermedades pulmonares crónicas, cáncer pulmonar, infecciones pulmonares, complicaciones del asma, entre otros.

El carbono negro también es considerado como un contaminante del aire, al que se le han asociado efectos negativos sobre la salud humana, daños a los ecosistemas, así como a la infraestructura urbana [3,4]. Además, este contaminante es uno de los compuestos que ocasionan en mayor medida el calentamiento global debido a que absorbe una gran cantidad de radiación solar.

Los orígenes de la contaminación del aire pueden ser naturales o antropogénicos, siendo el segundo el que más impacta al medio ambiente. Las fuentes de los

contaminantes se dividen en fuentes fijas (industria), fuentes móviles (transporte) y fuentes de área (actividades domésticas, comerciales y de servicio) [5]. Las zonas urbanas presentan la mayor concentración de contaminantes debido a que sus fuentes de emisión se encuentran ubicadas en estas zonas. Por lo que, se puede relacionar a las ciudades industrializadas con una menor calidad en el aire. Entre las ciudades más contaminadas a nivel mundial se encuentran: Karachi-Pakistán, Delhi-India, Beijing-China, Lagos-Nigeria y Los Ángeles-EUA. Por otro lado, en Latinoamérica las ciudades que presentan la mayor contaminación del aire son: Santiago-Chile, Lima-Perú, Ciudad de México-México, Sao Paulo-Brasil y Bogotá-Colombia [6].

En México, la contaminación del aire es un problema que afecta no solo a la salud de la población sino a los ecosistemas y a la estética arquitectónica. Lo anterior dado a los altos índices de contaminación que se presentan en el país. Particularmente, se ha reportado que las partículas suspendidas en el aire son los contaminantes que presentan los mayores valores de concentración, lo cual se evidenció en el informe nacional de calidad del aire publicado por el INECC en el 2017. Estos contaminantes superan los límites permitidos ($PM_{10} = 40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ y $PM_{2.5} = 12 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $CO = 11\text{ppm}$, $NO_2 = 210\text{ppb}$, $SO_2 = 25\text{ppb}$ y $O_3 = 70\text{ppb}$) en 23 ciudades de la república mexicana, entre las que se encuentra la zona metropolitana del valle de México (ZMVM), el área metropolitana de Monterrey (AMM), Oaxaca, Puebla, Tabasco, Torreón, Chihuahua, Mexicali, León, entre otras [7]. Monterrey registró en el año 2017 una mala calidad del aire según normas mexicanas para las concentraciones de PM_{10} , $PM_{2.5}$ y Ozono, este último

como contaminante secundario formado a partir de compuestos orgánicos volátiles (COVs) y óxidos de nitrógeno (NOx). En dicho informe, realizado por el INECC, se concluyó que las concentraciones de estos tres contaminantes han ido en aumento en los últimos 20 años sin ninguna disminución aparente, lo que evidencia la problemática actual [7]. En la Figura 1a se reporta una imagen donde se hace visible la mala calidad del aire en el área metropolitana de Monterrey. Por otro lado, en la Figura 1b se muestran las fluctuaciones en las concentraciones de los contaminantes criterio para esta zona en el periodo de un año (junio 2018 - mayo 2019), donde se observa un aumento en los contaminantes como Ozono y PM.

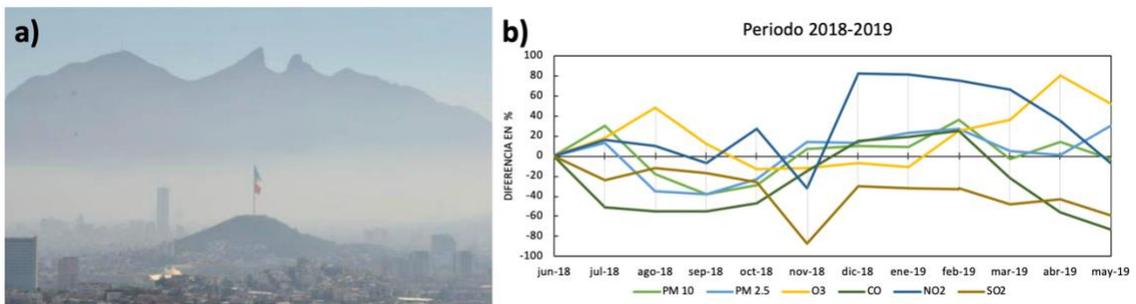


Figura 1. a. Fotografía del AMM con una notable contaminación del aire y b. evolución de las concentraciones de distintos contaminantes del aire en el AMM en un periodo de 12 meses (elaboración propia con datos obtenidos de Reporte de calidad del aire y meteorología del AMM).

Como se mencionó, uno de los contaminantes del aire que ha ido en constante aumento es el material particulado (PM). Estas partículas contaminantes no solo afectan la salud de los seres vivos [8], sino que, pueden

llegar a perjudicar la vida útil de los materiales de construcción. A modo de ejemplo se muestra en la Figura 2 el deterioro o suciedad de fachadas ocasionada por el depósito del material particulado en condiciones de intemperie. Esta contaminación se asocia al depósito de las partículas contaminantes presentes en el aire, las cuales están formadas principalmente por carbono negro conocido como hollín, otras provenientes de diferentes orígenes llamado “dust” y, por partículas derivadas del producto de combustión denominadas en inglés como “fumes”. Este problema en las edificaciones puede parecer solo estético. Sin embargo, puede tener un alto impacto en la capacidad mecánica de los materiales constructivos debido a la corrosión de estos.



Figura 2. Material particulado depositado sobre la superficie de diferentes acabados arquitectónicos.

De la misma forma, los materiales de construcción están expuestos a otros contaminantes tóxicos presentes en el aire, entre los que destacan los compuestos orgánicos volátiles (COVs), particularmente en el AMM. Los COVs son un grupo de contaminantes que se convierten fácilmente en vapor o gas y tienen una presión de vapor igual o mayor a 0.01 kPa a 20°C [9]. El término COVs

agrupa a una gran cantidad de compuestos químicos, entre los que se incluyen benceno (C_6H_6), tolueno (C_7H_8), etanol (C_2H_5OH), acetona (C_3H_6O) y formaldehído (CH_2O), los cuales presentan una alta toxicidad para el medio ambiente y la salud de los seres vivos. Particularmente, el CH_2O es un compuesto altamente cancerígeno, el cual es liberado en la quema de combustibles fósiles y, además, se libera cantidades considerables de diversos productos de consumo doméstico tales como pinturas, barnices, adhesivos, pegamentos, conservadores, cigarrillos, impresoras, entre otros [9]. Actualmente, no existe una norma que regule las concentraciones límite de este contaminante en el aire, ya que las regulaciones de emisiones tanto en interiores como exteriores se hace por medio del contenido máximo de COVs en la fabricación de productos que lo contienen.

1.1. Tecnologías para la remediación de la contaminación del aire

En la actualidad, existen diversas tecnologías que han sido aplicadas para la remediación de la contaminación del aire como se muestra en la Tabla 1. Algunas de ellas son: adsorción con carbón activado, cámaras de sedimentación y ciclones, bio-remediación, oxidación térmica, rotoconcentradores con zeolitas, fotocatalisis heterogénea, entre otras [10, 11]. La aplicación de estas tecnologías está limitada al tipo de contaminante que se quiera eliminar.

La principal desventaja de la mayoría de estas tecnologías de remediación es la necesidad de un espacio de gran tamaño, lo que limita su aplicación en las zonas

urbanas donde se encuentra una mayor concentración de contaminantes. Debido a esto, se busca que los métodos de descontaminación del aire puedan ser incluidos en las ciudades y que puedan estar disponibles para llevar a cabo su función. Como alternativa, se ha propuesto el diseño y aplicación de superficies fotoactivas autolimpiantes en condiciones interiores y a la intemperie. Con la implementación de esta tecnología, se busca mantener las superficies de las edificaciones libres de materia orgánica que pueda llegar a dañar los materiales de construcción y con esto evitar la acumulación de “suciedad” en las fachadas [12-15]. Adicionalmente, estas superficies autolimpiantes cuentan con la propiedad de eliminar un gran número de contaminantes del aire como los COVs y NOx del aire, así como diversas bacterias debido a la baja selectividad de las especies formadas en su superficie al ser activada con irradiación solar.

Tabla 1. Ventajas y desventajas de diferentes tecnologías de remediación del aire.

Tecnología	Ventaja	Desventaja
Cámara de sedimentación	-Bajo costo.	- Gran espacio requerido.
Biorremediación	- Se logra la eliminación completa del contaminante (COVs, metales pesados).	- El proceso biológico es altamente específico, en consecuencia, existen muchas variables a considerar (Concentración del contaminante, Temperatura, Flujo, Humedad, Microorganismo, Lecho filtrante).
Oxidación térmica	- Sistema simple con largo tiempo de vida útil.	- Alto costo energético y económico. - Envenenamiento de los materiales catalizadores.
Áreas verdes	- Multifuncional, estético y aprovecha espacios. - Logran eliminan CO ₂ /CO, NO _x , PM y O ₃ .	- Alto costo de mantenimiento.
Adsorción con carbón activado	- Fácil aplicación.	- Alto costo. - Se requieren grandes volúmenes y espacios.
Rotoconcentradores con zeolitas	- Permite el tratamiento de grandes volúmenes de aire.	- Se requiere un gran espacio y tratamientos posteriores.
Ciclones	- Bajo costo de inversión. - Pocos requerimientos de mantenimiento.	- Únicamente es útil para eliminar partículas mayores a 10 micras.
Superficies fotoactivas autolimpiantes	- Proceso no selectivo que permite su aplicación con ahorro de espacio. - Es de bajo costo ya que utiliza luz solar y vapor de agua del ambiente para su activación y funcionamiento.	- Posible envenenamiento de la superficie si no es lavada (reactivada) de manera adecuada.

1.2. Superficies fotoactivas autolimpiantes

El mecanismo de funcionamiento de las superficies fotoactivas autolimpiantes basa su aplicación en el principio de la fotocatalisis heterogénea, en la cual se utiliza un material fotocatalizador, agua y luz solar para oxidar o reducir un gran número de contaminantes presentes en agua y aire [16-20]. La fotocatalisis heterogénea es un proceso que emplea materiales semiconductores, llamados fotocatalizadores, los cuales pueden absorber fotones de la energía solar para promover que la generación de cargas en la superficie del material. Cuando la energía absorbida por el material fotocatalizador es mayor o igual a su energía de banda prohibida (E_g), se promueve la transferencia de electrones (e^-) de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) del semiconductor, dejando un hueco positivo (h^+) en la primera banda. El par e^-/h^+ puede interactuar con especies adsorbidas como H_2O y O_2 para dar lugar a la formación de radicales con alto poder de oxidación ($\bullet OH$ y $\bullet O_2^-$), los cuales son capaces de oxidar a un gran número de contaminantes presentes en el aire y agua [21-23]. En la Figura 3 se muestra un esquema de la activación de un material fotocatalizador, así como las posibles aplicaciones de las superficies autolimpiantes. Como se muestra en la Figura 3, este tipo de materiales no solo tiene la capacidad de mantener limpia su superficie de suciedad o materia orgánica, sino que puede purificar el aire al eliminar una gran cantidad de contaminantes gaseosos generando productos de menor toxicidad y en muchos de los casos, biodegradables. Además, las especies oxidantes generadas tienen

capacidad para eliminar a una gran cantidad de bacterias y microbios del medio ambiente [24, 25].

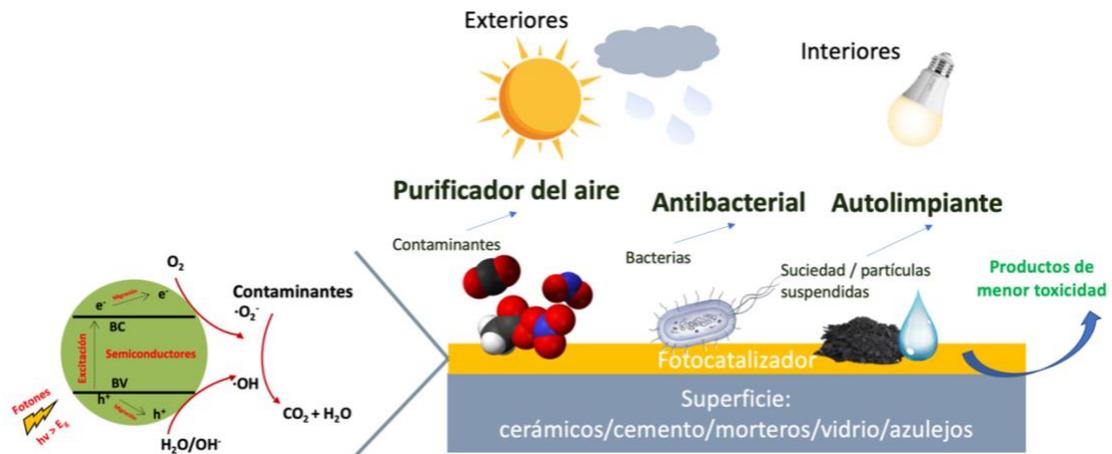


Figura 3. Esquema del mecanismo fotocatalítico de una superficie autolimpiante.

Para la aplicación de los materiales fotocatalizadores en edificaciones es necesario inmovilizar estos materiales fotoactivos sobre la superficie de las fachadas. Hasta ahora, la aplicación de los materiales fotocatalizadores sobre materiales de construcción se ha hecho en forma de suspensiones coloidales que se pulverizan sobre las superficies ya existentes [26].

Estos materiales quedan adheridos al soporte una vez que el solvente se evapora, dotando a la superficie de propiedades autolimpiantes una vez que son iluminadas con radiación solar. Sin embargo, los materiales fotocatalizadores tienden a perderse con la lluvia, lo que puede llegar a disminuir la eficiencia del proceso autolimpiante [27]. Por tal motivo, se requiere una alternativa que permita

inmovilizar las nanopartículas de los materiales fotocatalizadores. Una opción para llevar a cabo esta inmovilización es la integración de los materiales fotocatalizadores en una matriz cementante, que permita llevar a cabo su aplicación sobre una gran cantidad de superficies de edificaciones expuestas a la intemperie. En la siguiente sección, se discutirán los reportes y patentes hasta ahora reportados sobre algunos casos de aplicación de las superficies fotoactivas.

1.3. Análisis crítico de la literatura

En la literatura se han reportado diversos casos de éxito sobre el desarrollo de superficies autolimpiantes empleando mezclas de materiales de construcción y materiales fotocatalizadores. Para esta aplicación, el material más utilizado ha sido el dióxido de titanio (TiO_2) en su forma cristalina de anatasa [28]. El TiO_2 es un compuesto que, si bien ha presentado altas eficiencias fotocatalíticas en diversas reacciones, también representa algunas desventajas para su aplicación a mayor escala, ya que tiene un alto costo (45 dólares/kg) y su activación se lleva a cabo únicamente con radiación UV ($E_g > 3$ eV). La activación con radiación UV evita un mayor aprovechamiento de la energía proporcionada por el sol, que consta de 4% de radiación UV, 42% de radiación visible y el resto de radiación infrarroja [29]. Hasta ahora, existen pocos reportes empleando fotocatalizadores alternativos al TiO_2 y activos con radiación visible incorporados en materiales de construcción [30-33].

Esta tecnología se ha implementado en distintos materiales de construcción tales como pinturas, pavimentos y morteros, para aplicaciones autolimpiantes y en la remoción de diferentes contaminantes del aire. Ejemplos de aplicación de esta tecnología autolimpiante se puede encontrar en edificios como la Iglesia de la Divina Misericordia en Roma, Italia; la ciudad de las artes y música en Chambéry, Francia y el hospital general Dr. Manuel Gea Gonzales en CDMX, México [34].

A continuación, se realizará un análisis sobre los antecedentes más relevantes en el desarrollo de superficies fotoactivas de la literatura científica y tecnológica. En la Tabla 2 y 3 se muestra a modo de resumen algunos trabajos previos sobre el desarrollo y aplicación de superficies fotoactivas utilizando diferentes moléculas modelo (en medio líquido y gaseoso) como contaminante. Como se observa, la mayoría de las investigaciones se han realizado usando TiO_2 y materiales cementantes convencionales, lo que ha permitido alcanzar eficiencias autolimpiantes de hasta 80 % y descontaminantes de 60%. Cabe mencionar que, en estas investigaciones no se ha reportado un efecto negativo en la capacidad cementante al adicionar los materiales fotoactivos. Por otro lado, existe un reporte en donde evidenciaron la actividad bacterial (70%) de un material cementante fotocatalítico usando la bacteria *Escherichia coli* (*E. Coli*) sobre un mortero fabricado con Cemento Portland Ordinario [44]. Lo que resulta de interés, para la aplicación de este tipo de materiales en condiciones a la intemperie.

Tabla 2. Resumen de antecedentes de superficies autolimpiantes para colorantes.

Fotocatalizador	Material base	Contaminante modelo	Eficiencia	Aportaciones	Ref.
TiO ₂	Cemento blanco y metacaolín	Rodamina B	45% en 4 h	Se realizaron pruebas de intemperismo acelerado donde se demostró la efectividad de esta tecnología por 20 años.	35
TiO ₂	Cemento Portland	Rodamina B	80% en 12 h	Se estudió la influencia de las partículas de TiO ₂ en el ataque por lixiviación sobre morteros y se comprobó que la adición de TiO ₂ aumentó la resistencia de los morteros al ataque de lixiviación.	36
TiO ₂	Cemento blanco y dolomita	Rodamina B	60% en 6 h	Incorporación de dolomita activada como co-adsorbente mejoró la actividad fotocatalítica del cemento autolimpiante.	37
TiO ₂	Cemento blanco	Rojo Congo	80% en 5 h	La eficiencia de degradación estuvo relacionada con la cantidad de TiO ₂ en la superficie y con el valor del área de superficie del material.	38
TiO ₂	Cemento Portland	Azul de metileno	80% en 2.5 h	Se obtuvo una superficie altamente lisa (rugosidad 3-11 nm), lo que favoreció a la actividad autolimpiante.	39
TiO ₂ -N ₂ C	Cemento Portland	Colorante rojo 198	55% en 60 h	La actividad fotocatalítica se favoreció con la cristalinidad y con el incremento de contenido de carbón y nitrógeno.	40
TiO ₂ - recubrimiento de silicato	Cemento Portland	Rodamina B	60% en 4 h	Un recubrimiento de silicato con 15% de TiO ₂ exhibió un rendimiento similar al mortero con 2% de TiO ₂ . Sin embargo, mostró una menor durabilidad en las pruebas de intemperismo acelerado.	41
Bi ₂ O ₂ CO ₃	Ceniza volante	Azul de metileno	49% en 3 h	En el proceso de curado de las muestras se demostró que la disminución del área superficial bajo la eficiencia fotocatalítica.	42
SiO ₂ /TiO ₂	Cemento portland	Rodamina B	54% en 2 h	El uso de cristal de reúso no afectó a la actividad fotocatalítica.	43
SiO ₂ /TiO ₂	Cemento portland	E. Coli	70% en 2 h	El compuesto SiO ₂ /TiO ₂ favoreció en el mortero como relleno mejorando la microestructura del mortero.	44

Tabla 3. Resumen de antecedentes de superficies autolimpiantes para contaminantes aéreos.

Fotocatalizador	Material base	Contaminante modelo	Eficiencia	Aportaciones	Ref.
TiO ₂	Cemento Portland	NOx	80 μmol m ⁻² h ⁻¹	La adsorción del contaminante en los sitios activos del compuesto cemento-TiO ₂ se identificó como un factor clave para la actividad fotocatalítica	45
TiO ₂	Cemento Portland	NOx	30% en 1.3 h	El material TiO ₂ en forma de nanopartículas mostró una mejor eficiencia en comparación con micro-partículas.	46
TiO ₂	Cemento portland y agregados	NOx	22% en 1.2 h	Los agregados fotocatalíticos mostraron una mayor eficiencia por su mayor área de contacto.	47
TiO ₂	Cemento blanco	NOx	30% en 1.3 h	Se estimó la producción de radicales ·OH, donde la más alta fue la que obtuvo mejor actividad.	48
TiO ₂	Paneles de mortero reforzado con fibras	NOx	40% en 1.5 h	10% de TiO ₂ fue la proporción que mostró mejores resultados. La inclusión de 10% de TiO ₂ favoreció los mejores resultados, pero indujo una ligera pérdida mecánica, manteniéndose por encima del límite mínimo estándar.	49
TiO ₂	Estuco comercial Ultraconcreto	NOx	57% en 0.5 h	Los productos de carbonatación tendieron a bloquear los sitios activos de recubrimiento, disminuyendo la actividad.	50
C-TiO ₂	Asfalto	NOx	50% en 3 h	La actividad bajo luz visible fue atribuida a un compuesto aromático de carbón adherido en el TiO ₂	51
g-C ₃ N ₄	Cemento portland	NOx	200 μmol m ⁻² h ⁻¹	El incremento de g-C ₃ N ₄ de 1% en el mortero genero un incremento en la actividad fotocatalítica que se atribuyó a una mayor dispersión del material en la superficie y a una mayor porosidad y, en consecuencia, se favoreció la difusión del gas y la transmisión de luz.	52
Aditivo fotocatalítico a base de hidroxiapatita	Cal hidráulica comercial	NOx	24% en 0.7 h	Implementación de fotocatalizador sintetizado mediante desechos marinos, el cual contiene muy baja proporción de TiO ₂ , y es más económico.	53
TiO ₂	Morteros reforzados con fibra de vidrio	2-propanol	55% en 23 h	La presencia de pigmentos de óxido de hierro o hidróxido en la composición del	54

				mortero redujo parcialmente la eficacia fotocatalítica de los morteros.	
TiO ₂	Mortero comercial reforzado con fibras	Ambiente urbano	38% en 4 h	Se expusieron las muestras a ambiente natural por 2 años. La limpieza acelerada con UV y lavado restauraron el 70% de la actividad inicial.	55
TiO ₂	Cemento Portland y cal	Hollín de diésel	60% en 30 días	El cambio de color se logró observar mediante espectrofotometría de color. Los morteros a base de cal mostraron mejores resultados que los de cemento Portland	56
TiO ₂	Cemento Portland	Hollín (Carbón negro)	60% en 350 h	Evaluando diferentes parámetros de la mezcla de mortero, se encontró que un decremento en la relación agua-cemento incrementa la eficiencia fotónica.	57

1.4. Materiales fotoactivos

En aplicaciones de autolimpieza y descontaminación del aire es esencial que el material fotoactivo cumpla los siguientes requisitos: i) alta eficiencia, ii) alta estabilidad, iii) que sea activo bajo radiación visible y iv) que sea de bajo costo. Por tal motivo, una de las características buscadas en el material es que posea un ancho de energía de banda prohibida (E_g) estrecho (<3 eV). Bajo este enfoque, en la literatura se han propuesto un gran número de compuestos fotocatalizadores activos bajo luz visible. Sin embargo, algunos de ellos no cumplen con las características que se requiere para lograr una eficiente aplicación en exteriores, tales como una baja toxicidad, bajo costo y una alta disponibilidad [58]. Una alternativa de materiales fotocatalizadores que cumplen con estas características son los materiales a base de bismuto tales como BiVO_4 , BiPO_4 , Bi_2MoO_6 , Bi_2WO_6 , ABiO_3 ($A=\text{Ag}$, Li , K y Na), BiOX ($X=\text{I}$, Br y Cl), $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ y Bi_2O_3 [58, 59]. Particularmente, el óxido de bismuto (Bi_2O_3) es un fotocatalizador que presenta una alta fotoconductividad, es de bajo costo, no es tóxico, es estable, presenta una energía de banda prohibida adecuada (2.2-2.6 eV) para su activación con radiación visible del espectro solar y es abundante en el país [60]. Además, este material es abundante en el país ya que México es el segundo productor de bismuto a nivel mundial [61].

El Bi_2O_3 puede presentarse en cinco polimorfos: i) fase α monoclinica, ii) fase β tetragonal, iii) fase γ cúbica centrada en el cuerpo, iv) fase δ cúbica centrada en

las caras y v) fase ϵ triclínica, como se observa en la Figura 4 [62-63]. No obstante, solo los primeros dos polimorfos son estables a temperatura y presión ambiente.

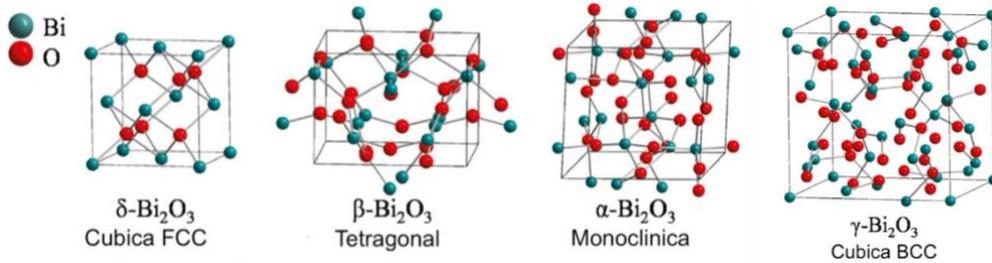


Figura 4. Polimorfos de Bi_2O_3 .

La actividad fotocatalítica de los polimorfos α y β en forma de polvo ha sido demostrada para la remoción de un gran número de contaminantes orgánicos [64-69]. De acuerdo con reportes previos, se ha encontrado que la actividad de la fase β es mayor que la de la fase α , sin embargo, dado que la obtención de la fase α se ve favorecida termodinámicamente, la mayoría de los reportes se basan en la aplicación de α - Bi_2O_3 . Por otro lado, el polimorfo tetragonal del óxido de bismuto resulta de gran interés, ya que presenta la propiedad de ser un buen absorbente de CO_2 en fase acuosa a 25°C , cuyo producto de reacción es el subcarbonato de bismuto ($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$), el cual es un compuesto de valor agregado debido a su actividad fotocatalítica [67-70].

En los últimos años se ha propuesto la mezcla del Bi_2O_3 con $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ para dar lugar a la formación de heteroestructuras $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ identificadas como BO/BOC [78,79], las cuales han sido aplicadas como fotocatalizadores resultado

en buenas eficiencias para la remoción de especies contaminantes en efluentes acuosos y gaseosos como se resume en la Tabla 4. No obstante, su aplicación o incorporación en materiales de construcción no ha sido reportada hasta el momento.

Tabla 4. Resumen de antecedentes de heteroestructuras BO/BOC.

Material	Propiedades	Contaminante modelo	Eficiencia	Aportaciones	Ref.
$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	·Morfología 2D. ·Vacancias de oxígeno.	NOx	44% en 60 min	Las vacancias de oxígeno pueden facilitar la oxidación de gases NOx y la separación de cargas.	71
$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	·Morfología tipo platos. ·Área superficial $4.32 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$	NOx	34.9% en 10 min	Las actividades fotocatalíticas de las muestras mezcladas mecánicamente fueron más bajas que las de la heterounión. Lo que indicó que la interfaz de heterounión desempeña un papel importante en la propiedad fotocatalítica.	72
$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	·Morfología tipo nano-platos ·Área superficial $4.32 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$	Ciprofloxacina	93% en 30 min	La heteroestructura mostró un mejor rendimiento en comparación con los materiales puros.	73
$\text{Au}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	·Morfología tipo flores.	Rhodamina B	100% en 10 min	El rendimiento fotocatalítico se atribuyó a las múltiples heterouniones formadas y al efecto SPR (resonancia de plasmones superficiales) de las nanopartículas de Au, que pueden suprimir la recombinación de pares de electrones.	74
$\text{AgI}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	·Morfología irregular. ·Área superficial $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	Fenol	65% en 150 min	La presencia de uniones p-n entre Bi_2O_3 , AgI y $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, favoreció una mayor densidad de fotocorriente y una resistencia a la transferencia de carga menor.	75
$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	·Morfología de nano hojas rectangulares ·Heteroestructura tipo II · $E_g=2.79 \text{ eV}$	Azul de metileno	90% en 2.5 h	La heteroestructura $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3 / \text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ mostró valores de E_g (3.4 - 2.8 eV) favorables para la reacción fotocatalítica.	76
$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	·Morfología de esferas porosas · $E_g= 2.35 \text{ eV}$ ·Área superficial $10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$	Naranja de metilo	95% en 30 min	La mejora en la actividad fotocatalítica se atribuyó a la transferencia de cargas en la heteroestructura p - n formada entre $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ y $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, lo que favoreció una separación efectiva de las cargas fotogeneradas.	77

1.5. Materiales cementantes alternativos

El material base que se ha utilizado para la fabricación de morteros autolimpiantes es el Cemento Portland Ordinario (CPO) como se resumió en las Tablas 2 y 3 [80, 81]. Este aglutinante es el más usado en la industria de la construcción, sin embargo, la producción de CPO genera una gran cantidad de CO₂ (1000 kg de CO₂/Ton de clínker) debido a que en su proceso de fabricación se requiere la calcinación de piedra caliza y arcillas a temperaturas cercanas a 1450°C para producir la materia prima llamada clínker [82]. Por lo que, en los últimos años se ha buscado la implementación de cementantes alternativos para reemplazar parcial o totalmente el uso de CPO y de este modo coadyuvar a la disminución de las emisiones de CO₂ en la atmósfera. Para este propósito, algunos de los materiales propuestos son los geopolímeros cementantes a base de metacaolín, escorias de altos hornos, puzolanas, cenizas volantes y barro rojo [83, 84]. Estos cementantes alternativos basan su funcionamiento en reacciones químicas con compuestos alcalinos que les proporcionan las propiedades cementantes buscadas. Los materiales mencionados tienen la característica de contener aluminosilicatos en su composición, los cuales en presencia de un activador alcalino como una solución de hidróxido de sodio (NaOH) o silicato de sodio (Na₂SiO₃) llegan a endurecer de forma similar como el CPO [85].

1.5.1. Cenizas volantes

En los últimos años, el uso y aplicación de cenizas volantes (CVs) se ha extendido como sustituto o aditivo en mezclas de morteros y concretos no

estructurales [86]. Lo anterior debido a sus propiedades puzolánicas, las cuales en combinación con otros compuestos como óxido de calcio, agua y activadores alcalinos pueden llegar a tener un comportamiento de conglomerante hidráulico [87].

Las cenizas volantes son un subproducto de las centrales termoeléctricas, resultado de la quema de carbón. En México, hay 30 plantas termoeléctricas en operación, las cuales generan una gran cantidad de CVs. A modo de ejemplo, se destaca la Planta Termoeléctrica de Nava, Coahuila, que tiene una capacidad instalada de 1200 MW y una producción anual de ceniza de 1800000 Ton. De la cantidad de cenizas generadas, el 70% representa a las cenizas volantes (1260000 Ton), las cuales son recicladas de un 3 a 57%. Por ello, se ha propuesto el reciclaje de las cenizas volantes como sustituto parcial de cemento, debido a sus propiedades puzolánicas, para la fabricación de materiales utilizados en la industria de la construcción y para avanzar hacia la implementación de la economía circular en el país. Desde este enfoque, el diseño de nuevos materiales de construcción fabricados únicamente con materiales reciclados (cero-cemento), como las CVs, es de gran interés comercial y científico, ya que el uso de CPO sigue representando un serio problema ambiental.

El contenido de las CVs incluye una gran variedad de componentes químicos dependiendo de la procedencia de estas cenizas, entre las que se encuentran: óxido de silicio (SiO_2), óxido de aluminio (Al_2O_3) y otros óxidos en pequeñas cantidades como fierro (Fe_2O_3), sodio (Na_2O), calcio (CaO), magnesio (MgO) y

potasio (K_2O) [88]. La clasificación del tipo de ceniza volante se realiza en función del contenido de estos compuestos de acuerdo con la norma ASTM C618–08a para su empleo en elementos constructivos. La formación del geopolímero se basa en la activación alcalina de la ceniza volante, donde se han reportado el uso de soluciones alcalinas tales como Na_2SiO_3 , $NaOH$, KOH o K_2SiO_3 , donde las cadenas de sílice, alúmina o aluminosilicatos en la ceniza, $-Si-O-Si$ o $-Si-O-Al$ se rompen y se liberan especies activas de Al^{3+} y Si^{4+} , que reaccionan para la formación de oligómeros de aluminosilicatos [89]. Por todo lo expuesto, la ceniza activada se ha investigado como sustituto al cemento portland ordinario, el cual proporciona diferentes beneficios al medio ambiente, con un menor consumo energético, baja emisión de CO_2 y el reúso de desechos [90].

En los últimos años, se han realizado investigaciones donde se ha evidenciado la utilización de cementantes libres de CPO a base de ceniza volante y escoria con activadores alcalinos como $NaOH$, $Ca(OH)_2$, y KOH para la fabricación de morteros. En estos trabajos se ha comprobado la efectividad del uso de estos residuos industriales, alcanzando esfuerzos de compresión de hasta 44 MPa a 28 días, los cuales han sido incluso superiores a un concreto ordinario [91]. Otros trabajos han investigado los parámetros necesarios para que el cementante a base de ceniza volante obtenga óptimos resultados y pueda ser usado como sustituto al CPO. Por ejemplo, Cretescu et.al obtuvieron mezclas cementantes con resistencias de hasta 29 MPa usando como activador $NaOH$ (10 M) y controlando la relación sólido/líquido (1:0.4), la concentración de la solución alcalina y la temperatura de activación [92]. Asimismo, se pueden destacar

algunas patentes actualmente vigentes sobre fabricación de cementantes alternativos cero-cemento como; EP1986970A1, patente europea sobre cementante hidráulico a base de ceniza volante tipo F, con fecha de expiración el 2026-02-24; JP5733531B2, patente japonesa sobre cementante alcalino cero-cemento, con fecha de 2028-03-03; CA2823045C y la patente canadiense sobre cementante de bajo peso a base de ceniza volante, 2031-12-21.

Hasta el momento, no existen aplicaciones relacionadas con el uso de morteros o superficies fotoactivas fabricadas únicamente con materiales de reúso (cero-cemento) con aplicaciones fotocatalíticas. Por lo que, es necesario el estudio y aplicación de materiales cementantes alternativos, con adecuadas propiedades puzolánicas, para la fabricación de materiales fotoactivos cero-cemento para aplicaciones de remediación ambiental.

1.6. Hipótesis

La incorporación de la heteroestructura $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ en recubrimientos cerámicos fabricados a partir de materiales cementantes alternativos promoverá la formación de superficies fotoactivas autolimpiantes eficientes y de bajo costo, que tengan la capacidad de remover compuestos orgánicos, gases contaminantes del aire y bacterias en presencia de luz solar.

1.7. Objetivo general

Desarrollar recubrimientos cerámicos con propiedades autolimpiantes, descontaminantes del aire y antibacteriales utilizando materiales fotoactivos altamente eficientes de base bismuto ($\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) e incorporando materias primas de reúso (cenizas volantes), abundantes y de bajo costo, cumpliendo con las propiedades necesarias para su aplicación en fachadas.

1.8. Objetivos específicos

- Sintetizar $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ por métodos de solvent deficiente, hidrotermal y microondas.
- Identificar las condiciones de reacción adecuadas para la formación de la heteroestructura $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$.
- Caracterizar los materiales obtenidos por distintas técnicas experimentales tales como: difracción de rayos-X en polvo (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), fisisorción de N_2 , espectroscopia de UV-visible, potencial Z, espectroscopia de reflectancia difusa (DRS), entre otras.
- Fabricar recubrimientos fotoactivos a partir de la incorporación de los materiales obtenidos mediante el uso de compuestos cementantes alternativos.
- Evaluar la propiedad autolimpiante, descontaminante y antibacterial de los recubrimientos fotocatalíticos usando como referencia normas internacionales.
- Realizar pruebas de intemperismo acelerado para evaluar el comportamiento del material durante su tiempo de vida útil.

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe la metodología experimental seguida para la síntesis de los materiales fotoactivos y fabricación de los recubrimientos, así como las técnicas de caracterización empleadas para el análisis y la interpretación de los resultados. En la Figura 5 se muestra de forma esquemática la metodología seguida en la presente investigación.

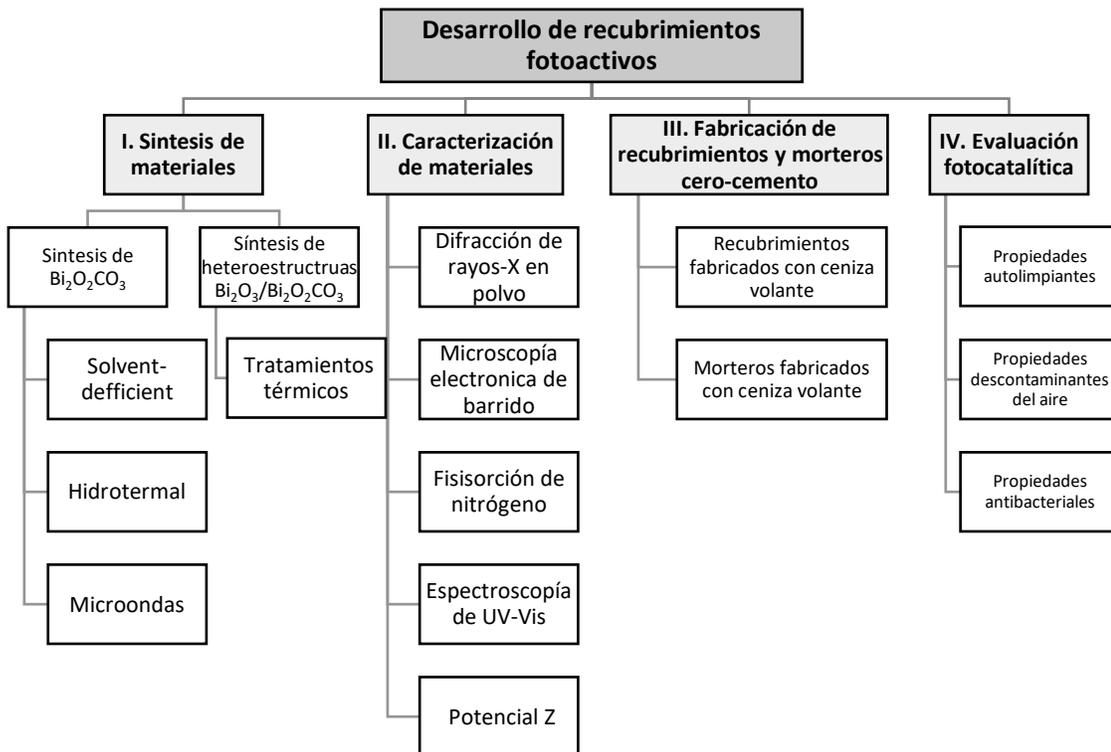


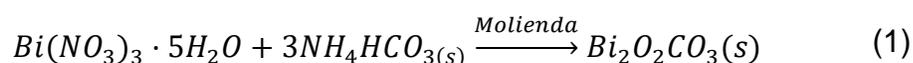
Figura 5. Resumen de la metodología experimental seguida en este trabajo de investigación.

2.1. Síntesis de materiales fotoactivos

La síntesis del subcarbonato de bismuto se realizó utilizando tres métodos de síntesis: i) solvent-deficient, ii) hidrotermal y iii) microondas, usando nitrato de bismuto (III) penta-hidratado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 99%) y citrato de bismuto ($\text{C}_6\text{H}_5\text{BiO}_7$, DEQ, 99%) como precursores.

2.1.1. Síntesis por el método solvent-deficient

La síntesis del subcarbonato de bismuto mediante el método solvent-deficient se llevo a cabo siguiendo el procedimiento sugerido por Smith S. et al. [93] como se muestra en la **Error! Reference source not found.:**



Donde M representa al número de moles de la sal precursora, x las moléculas de agua necesarias para la reacción (x=6-9), mientras que, y se refiere a los moles del bicarbonato de amonio en la reacción, los cuales deben igualar al número de moles del anión de la sal precursora.

Este método se inició mezclando $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con NH_4HCO_3 (Fermont, 99%) en una relación molar de 1:3 sal precursora-bicarbonato en un mortero de ágata, al que se añadieron 4 moles de H_2O para completar los 9 moles de agua indicados en la ecuación 1. La suspensión fue mezclada durante 15 minutos hasta la formación de una pasta homogénea. Posteriormente, la pasta blanca

obtenida se lavó con agua destilada y etanol 8 veces, y se secó durante 12 h a 80°C. El precursor obtenido se etiquetó como SDP.



Figura 6. Síntesis por método solvente deficiente.

2.1.2. Síntesis por el método hidrotermal

Para este propósito, se disolvieron 1.98 mmoles de $C_6H_5BiO_7$ en una solución al 15% en volumen etanol (DEQ, 99.6%), la cual se mantuvo en agitación constante durante 15 minutos. Posteriormente, se agregaron 2.74 mmoles de Na_2CO_3 (DEQ, 99%) a la solución anterior, la cual se mantuvo en agitación hasta la formación de una solución blanca y homogénea. La suspensión se vertió en un reactor hidrotermal de 100 mL. Finalmente, la mezcla se calentó a una temperatura de 160°C por 25 h, para dar lugar a la formación de un precipitado blanco, el cual se lavó con agua y etanol y se secó durante 12 h a 80 °C. La muestra precursora se etiquetó como HTP.



Figura 7. Síntesis por método hidrotermal.

2.1.3. Síntesis por el método microondas

La síntesis del material $Bi_2O_2CO_3$ por el método microondas se inició con la disolución de 0.04 M de $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ en agua desionizada. A esta solución se le añadieron 6.83 mmoles de $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$ (DEQ, 99.9%) y se mantuvo en agitación constante durante 5 min. Pasado este tiempo, se agregaron 7.99 mmoles de NH_2CONH_2 (Fermont, 99.5%) y 0.102 mmoles de PVP (C_6H_9NO , Aldrich, 10000) y se mantuvo en agitación constante y temperatura ambiente durante 1 hora. Finalmente, la solución obtenida se vertió en un reactor de teflón para ser expuesta a un tratamiento de microondas a $180^\circ C$ y 600 W durante 5 h. El precipitado obtenido fue lavado y secado para su posterior caracterización. El precursor obtenido se etiquetó como MWP.

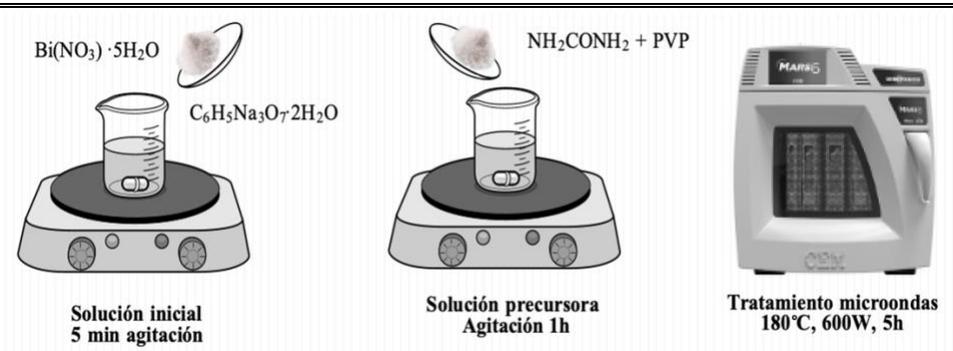
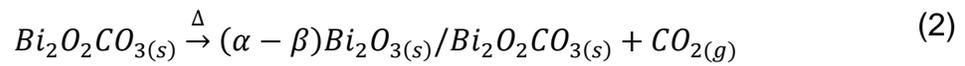


Figura 8. Síntesis por método microondas.

2.1.4. Síntesis de heteroestructuras $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$

La formación de las heteroestructuras $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ se realizó a partir de tratamientos térmicos para favorecer la descarbonatación del precursor obtenido, como se muestra en la ecuación 2.



En primera instancia, se utilizó la muestra SDP para tratarla a diferentes temperaturas desde 200 hasta 500°C durante 5 horas con una rampa de calentamiento controlada de 10°C/min. Los materiales obtenidos se etiquetaron como SDx donde x indicó la temperatura del tratamiento térmico utilizado. Una vez identificada la menor temperatura para la formación de la heteroestructura, se calcinaron los precursores HTP y MWP bajo las mismas condiciones experimentales.

2.1.5. Síntesis de β - Bi_2O_3 por el método de precipitación

Para esta síntesis, se preparó una solución 1M de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ usando 0.02 mol de HNO_3 (Fermont, 65%) a una temperatura aproximada de 70°C . La mezcla resultante se mantuvo en agitación vigorosa durante diferentes tiempos de reacción (5, 10, 15 y 30 min) y posteriormente, se agregó una solución de NaOH (8,12 y 18M) (Fermont, 98%) a la misma temperatura hasta la formación de precipitados color amarillo, posteriormente se detuvo la reacción enfriándola con hielo. El precipitado obtenido fue lavado en repetidas ocasiones con agua destilada y etanol para eliminar los subproductos de reacción.

Por otro lado, se realizaron un par de experimentos añadiendo CTAB a la solución ácida de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con el objetivo de estabilizar la fase β - Bi_2O_3 . La nomenclatura de las muestras obtenidas por este método se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Nomenclatura de muestras por método de precipitación.

Modificación de la reacción	Identificación
Concentración de NaOH	P-8M
	P-12M
	P-16M
Tiempo de reacción	P-5min
	P-10min
	P-15min
	P-30min
Tiempo de reacción y adición de CTAB	PC-5min
	PC-10min

2.2. Caracterización de materiales

En esta sección se describen las técnicas de caracterización empleadas en la identificación de las propiedades fisicoquímicas de los materiales sintetizados por los diferentes métodos descritos anteriormente. Entre las técnicas utilizadas se encuentran: difracción de rayos X para la caracterización estructural, microscopía electrónica de barrido para la caracterización morfológica, fisisorción de nitrógeno para la caracterización textural, espectroscopía UV-visible para la caracterización óptica, potencial Z para caracterización de la carga superficial y fluorescencia de rayos X para la caracterización química de los materiales.

2.2.1. Difracción de rayos-X en polvo

La difracción de rayos-X en polvo es una técnica para la caracterización estructural de los materiales, la cual consiste en la incidencia de un haz de rayos-X monocromático sobre una muestra sólida. El material idealmente tiene los cristales dispuestos al azar en todas las posibles orientaciones, donde mediante un detector se registran los rayos-X difractados. Esto da lugar a un patrón de intensidades que pueden relacionarse con la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg [94].

Con el propósito de identificar las fases obtenidas en los materiales sintetizados, se utilizó un difractómetro Bruker D8 Advance con radiación de Cu K α (40 kV, 40 mA). Las mediciones se hicieron en un intervalo 2θ de 10° a 70° con un tamaño

de paso de 0.02° , utilizando un portamuestras de silicio. Los resultados obtenidos se compararon con las tarjetas JCPDS-01-071-0465 para la fase monoclinica y JCPDS-01-074-2351 para la fase tetragonal del Bi_2O_3 , mientras que para el $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ se utilizó la tarjeta JCPDS- 00-041-1488. El porcentaje de fases presentes en el material fue calculado en base a la relación normalizada de la intensidad relativa como se muestra en la ecuación 3.

$$W_{\text{Bi}_2\text{O}_3(\%)} = \frac{I_{\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3}}{I_{\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3} + I_{\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3}} * 100\% \quad (3)$$

Donde $W_{\text{Bi}_2\text{O}_3(\%)}$ representa al porcentaje en peso de la fase de Bi_2O_3 , mientras que $I_{\alpha/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3}$ es la intensidad de la mayor reflexión de la fase α y β , respectivamente. Cabe mencionar que dicho cálculo solamente representa un análisis semicuantitativo, ya que para un análisis más preciso se requiere utilizar una calibración con un estándar interno.

2.2.2. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una técnica de caracterización que permite analizar la morfología de los materiales. Su principio se basa en incidir la superficie de la muestra de estudio con un haz de electrones para realizar un barrido puntual sobre la misma. Este proceso produce varios tipos de señales como electrones retrodispersados, secundarios

y de Auger, las cuales son detectadas y se utilizan para construir una imagen de la superficie de la muestra sólida [95].

En este trabajo, la morfología de los materiales se analizó utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-6490LV equipado con un detector de energía dispersiva (EDS) Oxford a una distancia de la muestra de 10 mm y un spot size de 40. Debido a la naturaleza no conductora de las muestras, fue necesario recubrirlas con una aleación de oro-paladio, mediante el uso de una recubridora Denton Vacuum Desk IV.

2.2.3. Fisisorción de nitrógeno

Para la caracterización de sólidos porosos las mediciones por adsorción en fase gas son ampliamente usadas. La isoterma de adsorción se construye punto por punto debido a la adsorción-desorción de una cantidad conocida de un gas (adsorbato), comúnmente N₂ a una temperatura de -196 °C. En la determinación del área superficial se aplica de forma estándar el método de Brunauer-Emmett-Taller (BET) para obtener el área superficial a partir de los datos de la isoterma de adsorción [96]. El equipo utilizado para dicha caracterización fue un Minisorp II Bel-Japan. Las muestras fueron desgasificadas previamente mediante un tratamiento térmico de 150°C a vacío por 4 h. Posteriormente, fueron realizadas las isotermas de adsorción-desorción de N₂ sobre las muestras a la temperatura de nitrógeno líquido (-196°C).

2.2.4. Espectroscopía de UV-Visible

La espectroscopía UV-Visible es una técnica de caracterización óptica basada en la absorción de luz por el material de estudio. En esta técnica, la muestra a caracterizar es incidida por rayos electromagnéticos de diferentes longitudes de onda (λ) comprendidas entre 200 y 800 nm, que corresponden al espectro visible y ultravioleta. La interacción entre el haz de fotones sobre el material semiconductor promueve la excitación de los electrones y a su vez, transiciones de estos electrones en diferentes niveles de energía. De esta forma, en el espectro UV-Visible se puede observar a la energía que ocurre dicho fenómeno, lo cual es un indicativo para la determinación de la energía de banda prohibida (E_g) de las muestras. Para este propósito se utilizó un espectrofotómetro Agilent Technologies UV-Vis-NIR modelo Cary 5000 equipado con una esfera de integración, obteniendo espectros cuyo eje de las ordenadas está expresado en unidades de reflectancia (%R) y el eje de las abscisas en unidades de longitud de onda (λ). A partir de estos espectros de reflectancia. Se utilizó la función de remisión de Kubelka-Munk para ubicar la región en donde ocurrió un cambio en la absorción de la muestra, en la cual se trazó una línea tangente al eje de las abscisas con el objetivo de calcular la energía de banda prohibida de los materiales.

2.2.5. Potencial Z

La determinación del punto isoelectrico de los materiales obtenidos se llevó a cabo mediante la técnica de potencial Z. Esta evaluación permite conocer la distribución de cargas globales sobre la superficie del material y con ello su capacidad para retener contaminantes iónicos, tales como colorantes y metales. Al mismo tiempo, el punto de carga cero indica el intervalo más adecuado en el valor de pH para alcanzar una remoción eficiente de un determinado contaminante de naturaleza aniónica o catiónica. Este valor se define como el valor de pH en el cual la carga neta total de las partículas es neutra, es decir, el número de sitios positivos y negativos es igual [97]. Para llevar a cabo este análisis, el equipo utilizado fue un Particle Metrix Stabino zetameter, Microtrac PMX-400. Para este análisis se utilizó una solución 0.1 M de HCl y una solución 1 M de NaOH para hacer los ajustes correspondientes de pH.

2.2.6. Fluorescencia de rayos X

La técnica de fluorescencia de rayos X (FRX) es usada para determinar la composición química de materiales en una forma no-destructiva. Este método de caracterización esta basado en el principio de absorción por parte del material, lo cual causa una excitación atómica que permite una radiación secundaria llamada fluorescencia de rayos X. Estos rayos emitidos tienen una longitud de onda característica para cada elemento químico que forma al material irradiado

(análisis químico cualitativo) lo que permite, por comparación con un estándar, establecer la proporción de elementos químicos presentes en la muestra (análisis químico cuantitativo). La técnica FRX permite analizar muestras sólidas, líquidas o gaseosas, detectando elementos con un número atómico mayor a 11 y llegando hasta el uranio [98,99].

Esta técnica de caracterización fue utilizada para la determinación de la composición química de la ceniza volante, utilizando un equipo de fluorescencia Panalytical Epsilon Energy Dispersive X-ray Fluorescence. Para este propósito se realizó una pastilla con 1 g de material compactado en un disco de diámetro de 5 cm, evitando dejar espacios vacíos en la muestra.

2.3. Fabricación de recubrimientos

2.3.1. Ceniza volante

Los recubrimientos de cenizas volantes (CV) se fabricaron a partir de ceniza proveniente de la planta termoeléctrica de CFE Nava de Coahuila. La composición de las CV fue determinada mediante fluorescencia de rayos X (FRX). Como parte del procedimiento de fabricación del recubrimiento, los compuestos de hierro fueron extraídos de la muestra mediante separación magnética. El material resultante fue homogenizado en un mortero de ágata y mezclado con una solución de Na_2CO_3 para llevar a cabo su activación alcalina. Donde se fabricaron tanto recubrimientos (Figura 9a) como piezas de mortero (Figura 9b),

los primeros para las pruebas de autolimpieza en fase líquida y los segundos para pruebas de actividad descontaminante del aire en fase gas. Posteriormente, se añadió el material fotocatalizador (5%wt) continuando con la agitación mecánica de la mezcla hidráulica. Finalmente, la mezcla fue aplicada con una espátula en la superficie de concreto celular con tamaño de 7 x 7 cm², el cual fue previamente humedecido por 24 h. Las muestras se etiquetaron con un prefijo FA seguido de la nomenclatura de cada material fotoactivo.

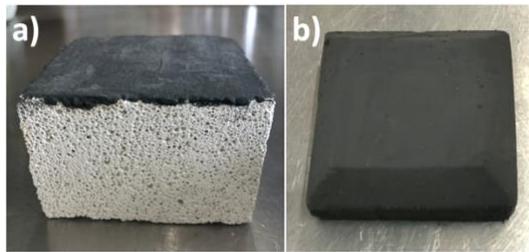


Figura 9. Recubrimientos fotoactivos.

2.3.2. Rugosidad de las superficies

La medición de superficie determina la topografía de la superficie lo cual puede ser un dato importante para el desempeño de su función. La rugosidad de la superficie o perfil de superficie Ra, es una medida del acabado superficial, en otras palabras, es la topografía a una escala que puede considerarse como la textura del material. La rugosidad de la superficie es un cálculo cuantitativo de la rugosidad relativa de un perfil o área lineal, expresada como un único parámetro numérico (Ra).

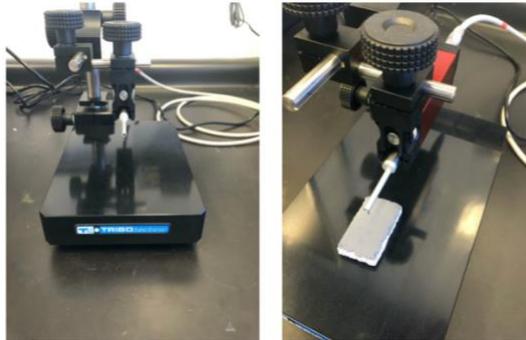


Figura 10. Equipo para medición de rugosidad de superficies.

La medición de la rugosidad de los recubrimientos fabricados se llevó a cabo con ayuda de un Rugosímetro TriboTechnic (Figura 10) de punta de diamante con resolución de 8 nm, con el que se realizaron mediciones en tres puntos diferentes de cada una de las superficies de las muestras para realizar un promedio de la rugosidad real de la muestra.

2.4. Evaluación fotocatalítica de los recubrimientos

2.4.1. Evaluación de propiedades autolimpiantes

En una primera etapa, se evaluó la actividad fotocatalítica autolimpiante de los materiales obtenidos en forma de polvo. Para este propósito, se siguieron las recomendaciones de la norma internacional ISO:10678, la cual recomienda utilizar la molécula de azul de metileno (MB) como modelo de contaminante a fotooxidar debido a su alta estabilidad en presencia de irradiación solar. Esta

norma se utilizó de poder comparar los resultados obtenidos con reportes previos en la literatura. Siguiendo el procedimiento de la norma mencionada, se colocaron 100 mL de una disolución de MB de $10 \pm 0.5 \mu\text{mol/L}$ y se mantuvo en agitación constante con el material sintetizado en ausencia de luz durante 30 min hasta alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción en un reactor de borosilicato tipo Batch. Pasado este tiempo, la muestra se iluminó con un par de lámparas fluorescentes 20 W, las cuales emiten entre 365 y 400 nm, cuyo espectro de emisión se muestra en la Figura 11. Estas lámparas se eligieron para cumplir con dos propósitos: i) evitar la decoloración del azul de metileno únicamente por el fenómeno de fotólisis, y ii) para mantener una metodología estándar que permita la comparación de resultados con trabajos previos en la literatura.

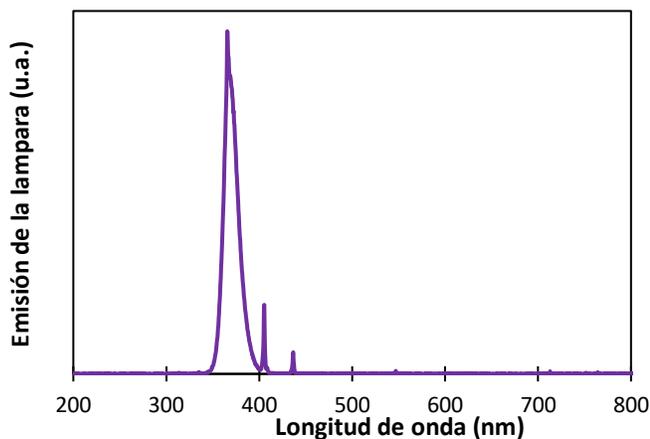


Figura 11. Espectro de emisión de la lámpara utilizada.

Posteriormente, se tomaron alícuotas durante tres horas consecutivas, las cuales fueron analizadas en un espectrofotómetro UV-Vis (Cary Series UV-vis-NIR

spectrophotometer, Agilent Technologies) en un rango de longitud de onda de 200 a 800 nm. Cabe mencionar que para la cuantificación de la concentración del contaminante (MB), se realizó una curva de calibración, la cual es mostrada en el Anexo A.

2.4.2. Evaluación de la propiedad descontaminante del aire

Para la evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales fabricados en la eliminación de contaminantes del aire, se seleccionó la molécula de formaldehído (CH_2O) como contaminante modelo a degradar. Esta molécula representa a la familia de contaminantes COVs del aire, que se discutieron en la Sección 1.1. El esquema experimental utilizado para esta reacción se muestra en la Figura 12. Al inicio de la prueba, una solución de CH_2O se mantuvo en agitación constante dentro de un recipiente de vidrio (1) para favorecer su volatilización. Posteriormente, el CH_2O se hizo pasar por un reactor en fase gas herméticamente cerrado (2) en el cual se colocó una muestra de recubrimiento autolimpiante de 3x3 cm de lado. Se tomaron muestras durante 3 horas en fase gas (3), las cuales fueron analizadas mediante la norma recomendada por el Departamento de Trabajo de Estados Unidos (U.S. Department of Labor, DOL), para el análisis de formaldehído en ambientes interiores la cual fue analizada mediante espectroscopía UV-Visible (4). De igual forma que para el AM, se realizó una curva de calibración para la cuantificación de la concentración del

formaldehído, la cual se muestra en el Anexo B. Cabe destacar que se utilizó una concentración similar a la encontrada en el medio ambiente.

Dado que se espera que los productos resultantes del proceso de degradación sean CO₂ y H₂O, el primero puede quedar en la superficie del material en forma de carbonato. Para corroborar esto, se realizó un lavado de la superficie de los morteros posterior a la degradación de formaldehído. El líquido resultante se evaluó por medio de una titulación ácido-base para aproximar el contenido de carbonatos disueltos en la solución de lavado del material y se comparó con el porcentaje de carbonatos al inicio de la prueba.

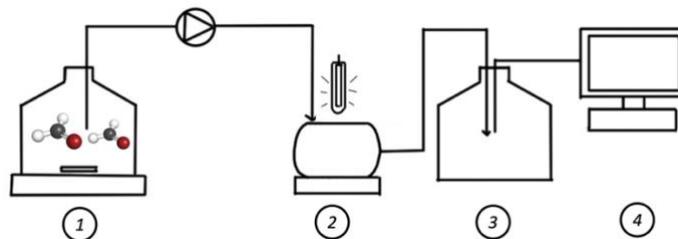


Figura 12. Diagrama del sistema utilizado para la evaluación de la eliminación de formaldehído (COV) en fase gas.

2.4.3. Evaluación de la propiedad antibacterial

La actividad antibacterial de los materiales obtenidos se realizó utilizando dos tipos de bacterias: *Staphylococcus aureus* (gram-positiva) y *Escherichia coli* (gram-negativa). Para este propósito, se prepararon diluciones a 10^{-7} y 10^{-8} con las bacterias *S. Aureus* y *E. Coli* en medio líquido LB, el cual es un medio

altamente nutritivo para el cultivo de bacterias, rico en peptona, extracto de levadura y NaCl. En tubos eppendorf, se colocaron 400 μL de la dilución y diferentes cantidades del material a probar. Los materiales usados fueron una disolución del material inorgánico en solvente dimetilsulfoxido. Las mezclas utilizadas fueron 10 μL para las muestras SD300, HT300 en *S. Aureus* y 50 μL para las muestras FA, DMSO y el Control, lo que resultó en 10 muestras para la disolución 10^{-7} y 10 muestras para 10^{-8} . De igual forma se realizó este procedimiento con la bacteria *E. Coli* agregando 60 μL de cada uno de los materiales, obteniendo un total de 40 muestras, tomando en cuenta que se realizó en pares. Los tubos eppendorf con las muestras se colocaron en un matraz Erlenmeyer y se incubaron en agitación constante de 150 rpm un periodo de 4 horas a una temperatura de 37 °C con iluminación. De las muestras obtenidas se sembraron 100 μL de cultivo para cada uno de los materiales en un medio de agar nutritivo por medio de agitación de perlas para la distribución de colonias, tanto para *S. Aureus* como para *E. Coli*. Las cajas Petri se encubaron en una estufa Labnet 311DS, a una temperatura de 35 °C con iluminación, por un periodo de 18-24 h para el posterior coteo de colonias.

2.4.4. Ensayos de intemperismo acelerado

Para evaluar la actividad fotocatalítica de los recubrimientos fabricados en su tiempo de vida útil se realizaron ensayos de intemperismo acelerado en una

cámara Q-Sun Xenon test chamber modelo Xe-3. Para este propósito, se usó el ciclo recomendado por la norma ASTM G155 – 13 para materiales relacionados como pinturas y recubrimientos. El ciclo consistió en las siguientes etapas:

- I. Luz de día. Se utilizó una irradiancia de 1.1 W/m^2 , una temperatura de 63°C del espécimen y 43°C para el aire con una humedad relativa de 35% durante 3:48 h.
- II. Oscuridad. Una temperatura del aire de 43°C y una humedad relativa del 90%. Esto con la finalidad de emular las condiciones a la intemperie de noche, específicamente al rocío que ocasiona el daño de diversos materiales, como los de construcción. Este ciclo duró 1 h.
- III. La tercera etapa consistió en regresar a la etapa I. Hasta completar 100 h.

Después de completar 100 h, las muestras se sacaron de la cámara de intemperismo y se evaluó su propiedad autolimpiante. Y el procedimiento se repitió hasta completar 300 h.

CAPÍTULO III. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES FOTOACTIVOS

En este capítulo se discuten los resultados obtenidos de la caracterización de los materiales de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ y las heteroestructuras $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ por diferentes técnicas analíticas. Además, se discuten los resultados de la eficiencia autolimpiante de los materiales en forma de polvo.

3.1. Difracción de rayos X

En la Figura 13 se muestran los difractogramas de los materiales obtenidos por el método de solvent-deficient. En el difractograma del precursor (SDP) fue posible identificar la fase $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ de acuerdo con la ficha JCPDS 41-1488. En este difractograma no se identificaron otras fases cristalinas.

Con el objetivo de la formación de las heteroestructuras $\alpha/\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, el precursor SDP fue sometido a diferentes tratamientos térmicos (200-500°C) para favorecer la descomposición de la fase $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ y la formación de la fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ debido a la similitud entre sus estructuras [100]. Como se muestra en la Figura 13, el precursor obtenido fue estable hasta 200°C. A partir de esta

temperatura se obtuvieron mezclas de fases del subcarbonato de bismuto con las fases α/β - Bi_2O_3 , así como la aparición de una fase intermedia de $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$ observada en $2\theta = 30.62^\circ$ en las muestras SD325, SD350 y SD400. Esta fase está asociada con la descomposición del material precursor de bismuto utilizado ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Por otro lado, al calcinar las muestras a temperaturas mayores de 300°C , se observó la aparición de la fase α - Bi_2O_3 , la cual fue obtenida en forma pura hasta 500°C . En la Tabla 6 se muestra un resumen de las fases identificadas en estas muestras.

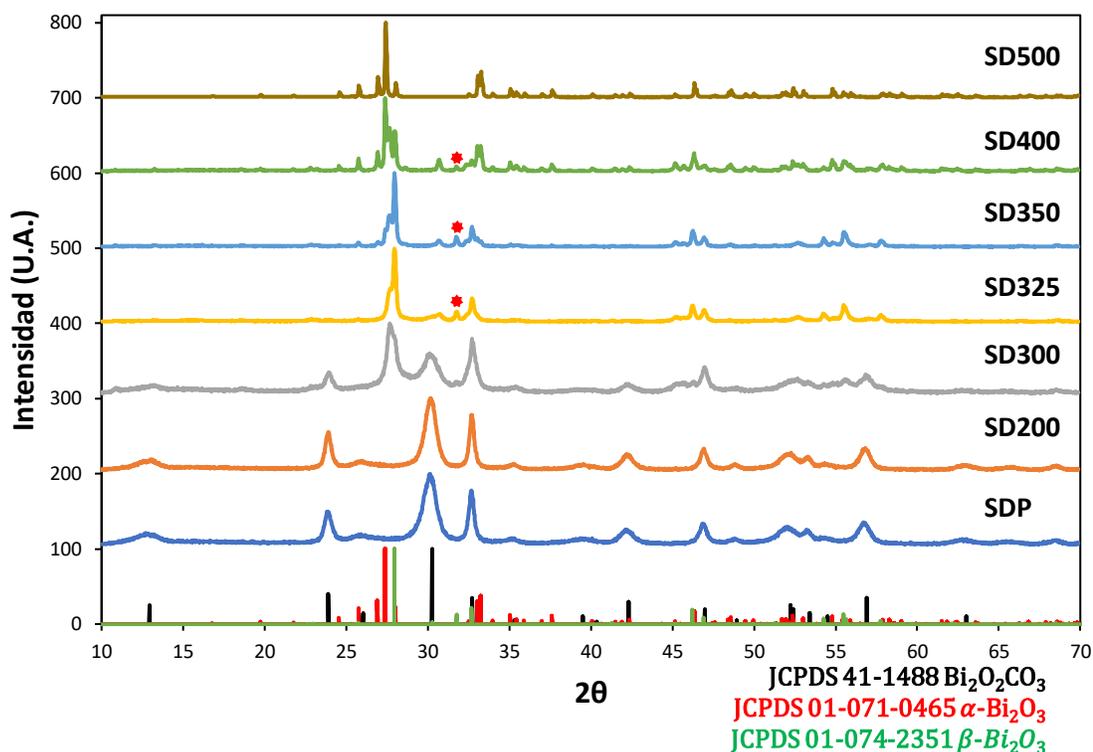


Figura 13. Difractogramas de los materiales obtenidos por el método solvent-deficient tratados a diferentes temperaturas. * $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$.

Tabla 6. Identificación de fases para muestras SD

Método de síntesis	Muestra	Identificación de fases ¹
Solvent-deficient	SDP	$Bi_2O_2CO_3$
	SD200	$Bi_2O_2CO_3$
	SD300	β - Bi_2O_3 (75%) $Bi_2O_2CO_3$ (23%) $Bi_5O_7NO_3$ (2%)
	SD325	β - Bi_2O_3 (88%) $Bi_5O_7NO_3$ (12%)
	SD350	β - Bi_2O_3 (59%) $Bi_5O_7NO_3$ (26%) α - Bi_2O_3 (15%)
	SD400	α - Bi_2O_3 (42%) β - Bi_2O_3 (35%) $Bi_5O_7NO_3$ (23%)
	SD500	α - Bi_2O_3
Hidrotermal	HTP	$Bi_2O_2CO_3$
	HT300	β - Bi_2O_3 (80%) $Bi_2O_2CO_3$ (20%)
Microondas	MWP	$Bi_2O_2CO_3$
	MW300	α - Bi_2O_3 (70%) β - Bi_2O_3 (20%) $Bi_2O_2CO_3$ (10%)

¹ La estimación puede variar en un $\pm 10\%$.

Una vez que se identificó la menor temperatura a la que se formaron las heteroestructuras β - Bi_2O_3 / $Bi_2O_2CO_3$ (300°C), se realizaron los tratamientos

térmicos a los precursores obtenidos por los métodos de hidrotérmal y microondas.

Los difractogramas obtenidos para los materiales sintetizados por el método de hidrotérmal y microondas se muestran en la Figura 14. Los precursores obtenidos exhibieron la fase tetragonal del $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ de acuerdo con la tarjeta JCPDS 41-1488. Por otro lado, estas muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico a 300°C para favorecer la formación de la heteroestructura $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. De acuerdo con la cuantificación del área de las reflexiones principales de las fases, el material resultó en la mezcla de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (80%) y $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (20%). Cabe mencionar que las muestras obtenidas por el método hidrotérmal exhibieron una mayor cristalinidad en comparación con las muestras obtenidas por el método solvent-deficient.

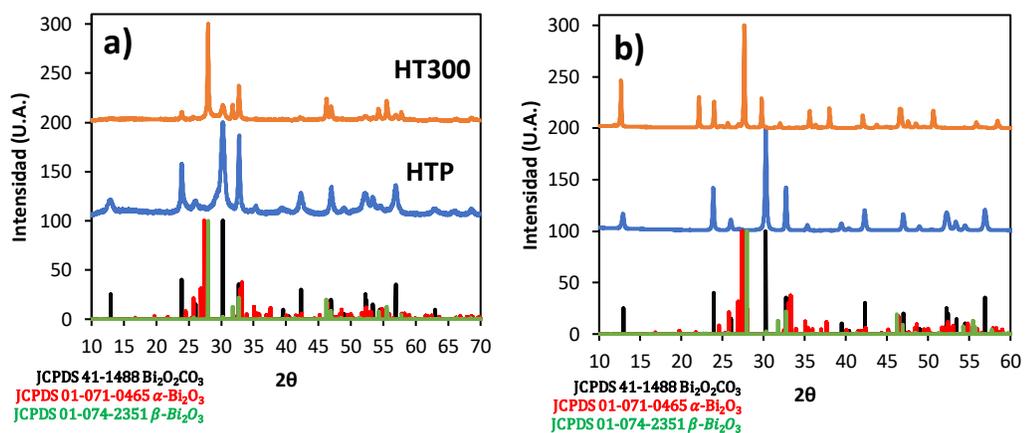


Figura 14. Difractograma de los materiales obtenidos por los métodos a) hidrotérmal y b) microondas.

A partir de los difractogramas de los materiales obtenidos se calculó el tamaño de cristalito por la ecuación de Scherrer. El tamaño de cristalito del $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ se incrementó de acuerdo con la siguiente tendencia: MWP (22 nm) > HT (13 nm) > SDP (8 nm). Por otro lado, las heteroestructuras obtenidas exhibieron valores de tamaño de cristalito alejados entre sí. Por ejemplo, la muestra SD300 exhibió un tamaño de cristalito de 11 nm, mientras que la muestra HT300 presentó un valor de 428 nm, lo que puede estar relacionado con su alta cristalinidad.

3.2. Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 15 se muestran las micrografías SEM obtenidas de las muestras sintetizadas por el método solvent-deficient. El precursor SDP presentó una morfología heterogénea con partículas aglomeradas entre sí (Figura 15a-b), las cuales fueron parcialmente dispersadas con el tratamiento térmico realizado (Figura 15c-h). Con el incremento de la temperatura del tratamiento, se favoreció la formación de partículas con forma de hojuelas en la muestra SD500 (Figura 15h).

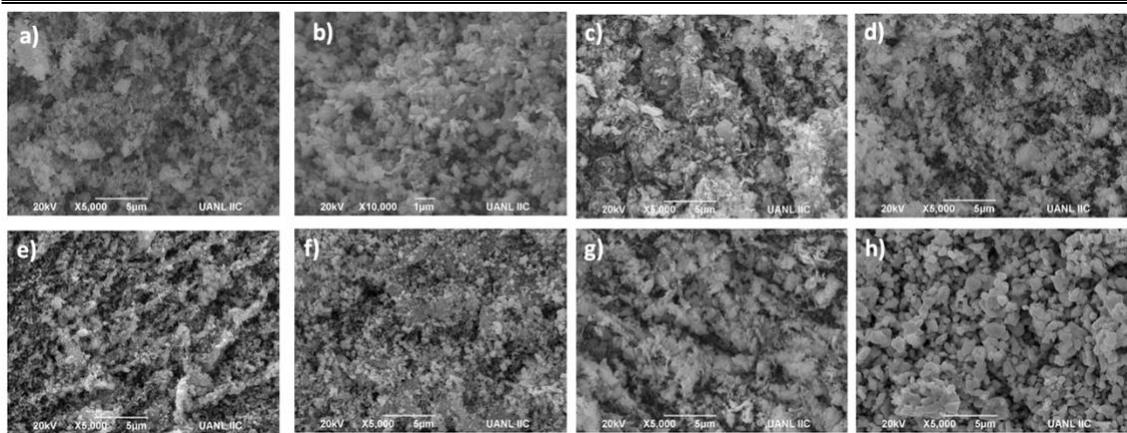


Figura 15. Imágenes SEM de las muestras: a-b) SDP. C) SD200, d) SD300, e) SD325, f) SD350, g) SD400 y h) SD500.

La caracterización morfológica de las muestras sintetizadas por los métodos hidrotermal y microondas se muestra en la Figura 16. En la Figura 16a se muestra la morfología del precursor HTP, la cual resultó en forma de flores con tamaño de partícula promedio de $1 \mu m$. Cuando estas partículas fueron sometidas a un tratamiento térmico de $300 \text{ }^\circ\text{C}$, se observó que los pétalos de las flores tendieron a separarse en partículas no uniformes (Figura 16b). Por otro lado, la morfología del precursor MWP resultó heterogénea como se observa en la Figura 16c, mientras que en la micrografía de la muestra MW300 se observó la formación de partículas con forma más alargadas.

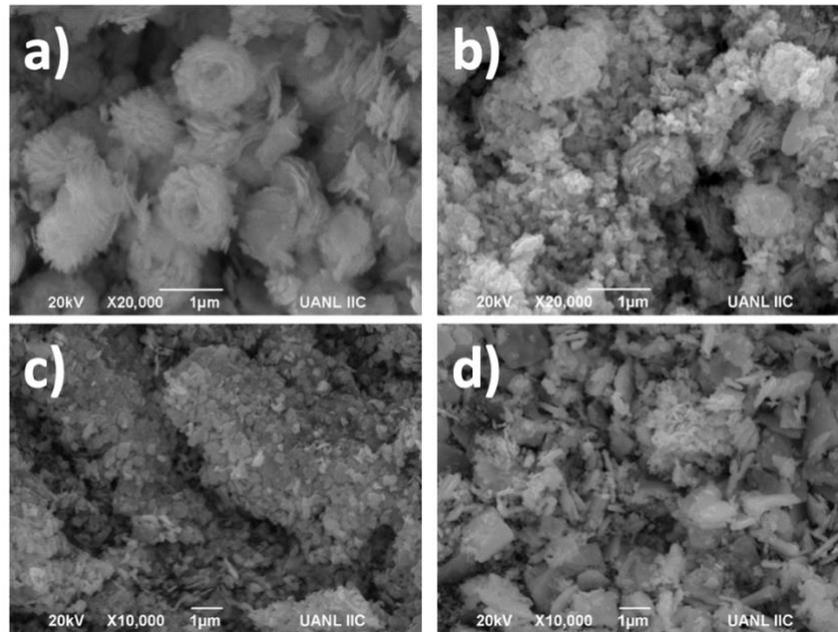


Figura 16. Imágenes SEM de las muestras: a) HTP, b) HT300 c) MWP y d) MW300.

3.3. Fisorción de nitrógeno

En las Figuras 17 se muestran las isothermas de adsorción de los materiales precursores sintetizados. Las isothermas obtenidas exhibieron un perfil tipo II, que corresponden con materiales no porosos.

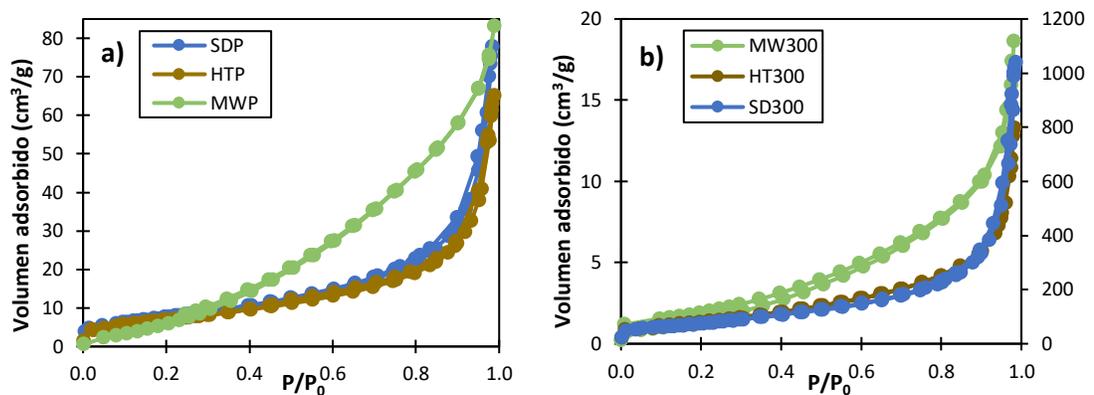


Figura 17. Isothermas de adsorción de nitrógeno de muestras representativas a) materiales precursores y b) heteroestructuras.

A partir de estas isothermas, se obtuvieron los valores de área superficial de algunos de los materiales sintetizados, los cuales se muestran en la Tabla 7. Como se observa, los precursores obtenidos (SDP, HTP y MWP) exhibieron los valores más altos de área superficial (28-26 m²/g). Posteriormente, al someter las muestras a los diferentes tratamientos térmicos, el valor del área superficial disminuyó ligeramente en las heteroestructuras Bi₂O₃/Bi₂O₂CO₃. Cabe destacar que el área superficial obtenida con los materiales obtenidos fue hasta dos veces mayor que lo reportado hasta ahora en la literatura [72,73, 77].

Tabla 7. Área superficial de muestras representativas

Método de síntesis	Muestra	SBET (m ² /g)
Solvent-deficient	SDP	28
	SD200	35
	SD300	18
	SD350	7
	SD400	7
	SD500	1
Hidrotermal	HTP	26
	HT300	5
Microondas	MWP	27
	MW300	6

3.4. Espectroscopía UV-Visible

La determinación de la energía de banda prohibida (band gap) de las muestras sintetizadas se realizó a partir de los espectros de reflectancia difusa convertidos con la función de remisión de Kubelka-Munk. Los espectros se muestran en la Figura 18. De acuerdo con el cálculo realizado, los valores de band gap obtenidos de los precursores fluctuó entre 3.4 y 3.5 eV.

Por otro lado, las heteroestructuras $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ exhibieron valores de band gap ligeramente menores que los precursores, lo que está relacionado con la presencia de $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ en las muestras SD300 (3.2 eV) y $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ en materiales como SD500 (2.8 eV). Esto se corroboró con las transiciones observadas en los espectros de reflectancia difusa mostrados en la Figura 18.

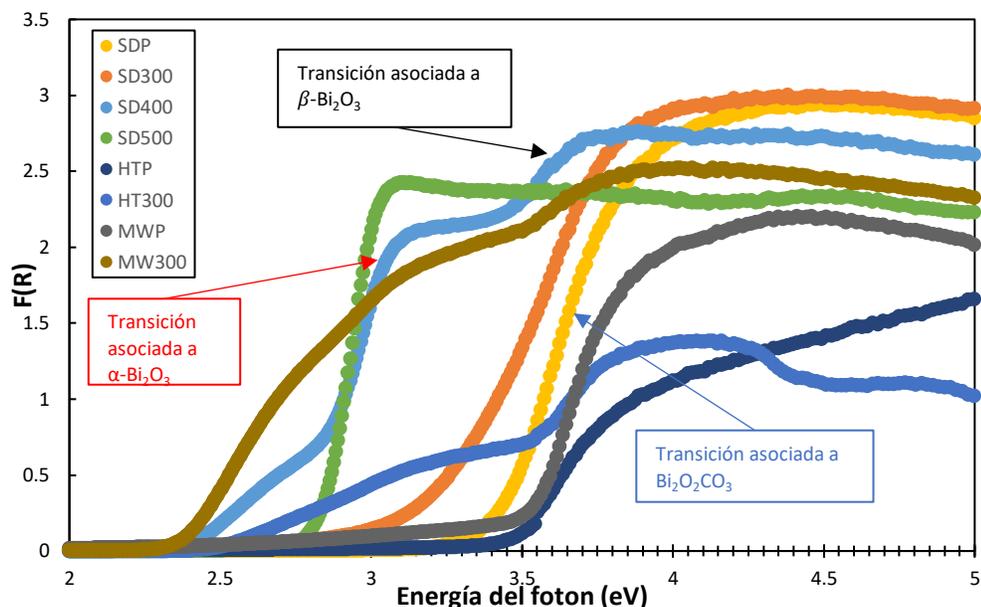


Figura 18. Espectros de reflectancia difusa convertidos con la función de remisión de Kubelka Munk de algunas muestras representativas.

Tabla 8. Energía de banda prohibida de los materiales sintetizados.

Método de síntesis	Muestra	Band gap (eV)
Solvent-deficient	SDP	3.4
	SD200	3.4
	SD300	3.2
	SD350	2.4
	SD400	2.8
	SD500	2.8
Hidrotermal	HTP	3.5
	HT300	3.2
Microondas	MWP	3.5
	MW300	2.4

3.5. Potencial Z

En la Figura 19 se muestra el gráfico de potencial Z de las muestras sintetizadas vs el pH. En los datos obtenidos se observó la influencia del pH en la carga parcial de los materiales. De acuerdo con los resultados, el punto de carga 0 o punto isoeléctrico se desplazó hacia pH menores a medida que la fase $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ se fue descomponiendo hasta la formación de la fase monoclinica $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

La caracterización de esta propiedad es muy importante, ya que es importante tener una buena afinidad de las moléculas utilizadas como contaminantes modelo hacia la superficie de los materiales fotoactivos. Por ejemplo, la molécula modelo para evaluar la propiedad autolimpiante (AM) es catiónica, por lo que se puede

suponer que su adsorción se favorece en superficies cargadas negativamente o bien con puntos de carga cero mayores de 7, como en $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Por otro lado, en muestras con altos contenido de $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ su adsorción no sería favorecida debido a que presenta un punto isoeléctrico menor a 7 (5.2). En la Tabla 9 se especifican los puntos isoeléctricos para algunas muestras representativas.

Tabla 9. Punto isoeléctrico de muestras representativas.

Método de síntesis	Muestra	Punto isoeléctrico
Solvent-deficient	SDP	9.2
	SD300	8.6
	SD350	7.1
	SD400	7.9
	SD500	5.2

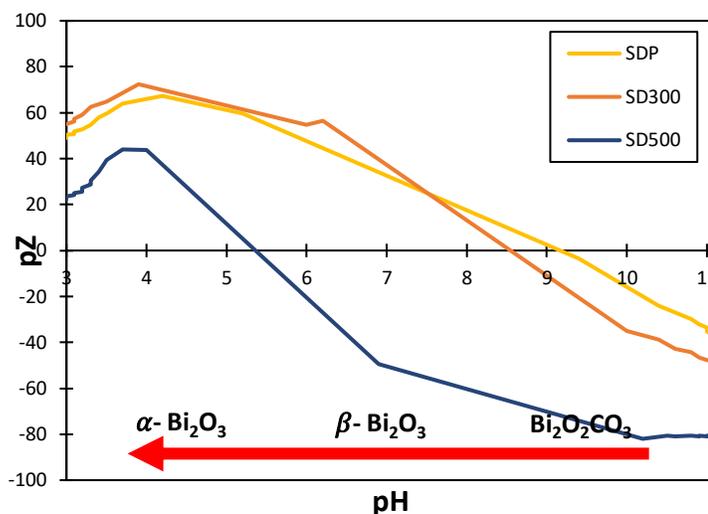


Figura 19. Diagrama de potencial Z para algunas muestras obtenidas por el método solvent-deficient.

3.6. Evaluación fotocatalítica

3.6.1. Evaluación de la propiedad autolimpiante de los polvos de materiales fotoactivos

En primera instancia, se evaluó la propiedad autolimpiante de los materiales obtenidos en forma de polvo. En la Figura 20 se muestran las eficiencias de autolimpieza para los materiales sintetizados por el método solvent-deficient. El precursor obtenido mostró una alta actividad fotocatalítica (57%) para remover azul de metileno en solución acuosa con una mínima contribución de adsorción del contaminante (2%). Por lo que, se sugiere que el área superficial contribuyó significativamente a la eliminación fotocatalítica de este contaminante (AM) de la superficie de los materiales. Por otro lado, las heteroestructuras formadas favorecieron de forma importante el proceso de adsorción de AM, probablemente por la presencia de la fase tetragonal de óxido de bismuto [101]. De entre las muestras estudiadas, el material SD300 mostró la mayor remoción del contaminante (63%), lo que puede ser atribuido tanto a un mayor contenido de la fase tetragonal y a un área superficial mayor con respecto al resto de las muestras calcinadas. Por tal motivo, esta temperatura fue seleccionada para el tratamiento térmico del precursor obtenido por el método hidrotermal y microondas. La heteroestructura formada entre β -Bi₂O₃ y Bi₂O₂CO₃ registró un punto isoeléctrico menor al material precursor (Bi₂O₂CO₃), lo que significa que tiene una carga superficial mas negativa y puede generar una mejor interacción con la molécula catiónica del colorante AM, y esto en combinación con un área superficial mayor en relación con el material α -Bi₂O₃ y una energía de banda

prohibida menor a $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ favoreció la obtención de eficiencias más altas para la eliminación del contaminante AM.

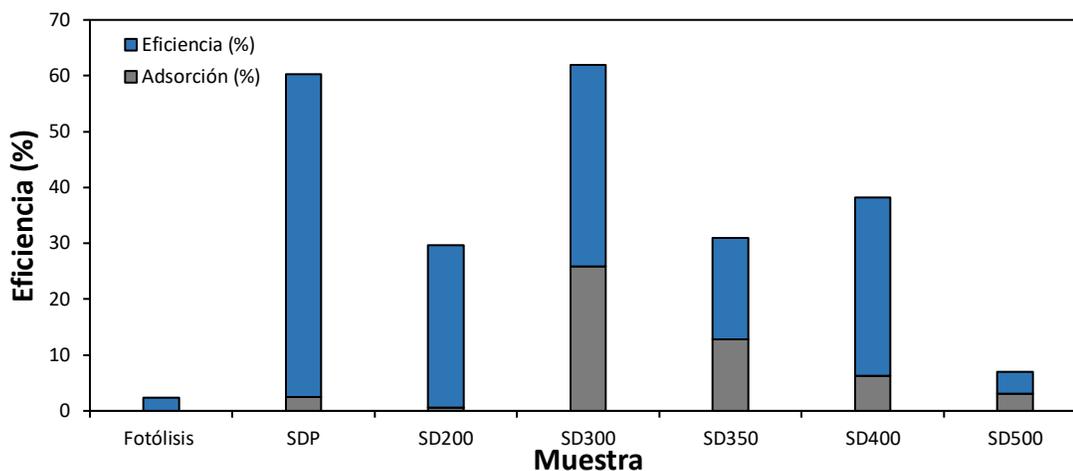


Figura 20. Eficiencia fotocatalítica en la remoción de AM de polvos de los materiales sintetizados por el método solvent deficiet.

Por otra parte, en la Figura 21 se muestran las eficiencias de autolimpieza para las muestras en polvo sintetizados por el método de hidrotermal. La muestra HTP resultó en una alta afinidad para el contaminante (84%), mientras que la muestra HT300 no mostró una remoción fotocatalítica significativa del AM. La alta actividad fotocatalítica del material HTP puede ser atribuida a la coexistencia de una alta área superficial que proporcionó más sitios activos para la adsorción y a su mayor absorción de energía radiante por medio de su morfología de flores.

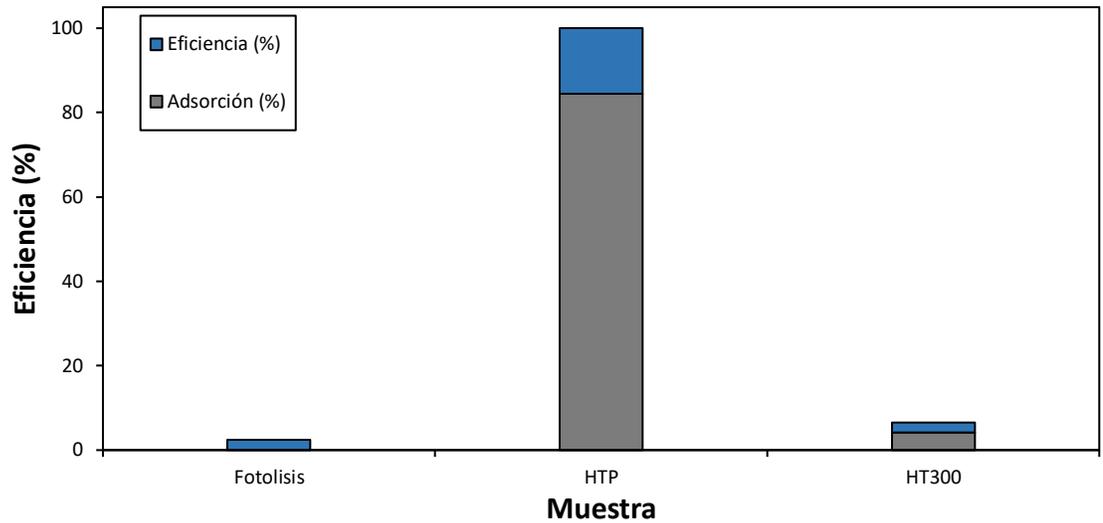


Figura 21. Evaluación fotocatalítica en la remoción de AM de polvos de los materiales sintetizados por el método HT.

Finalmente, en la Figura 22 se muestran las eficiencias de autolimpieza para las muestras sintetizadas por el método de microondas. Donde se puede observar que el precursor MWP mostró una mayor actividad global de 61%, con un porcentaje de adsorción de aproximadamente 35%. Por otro lado, la heteroestructura MW300 mostró una baja eficiencia similar a la mostrada por el material sintetizado por hidrotermal HT300.

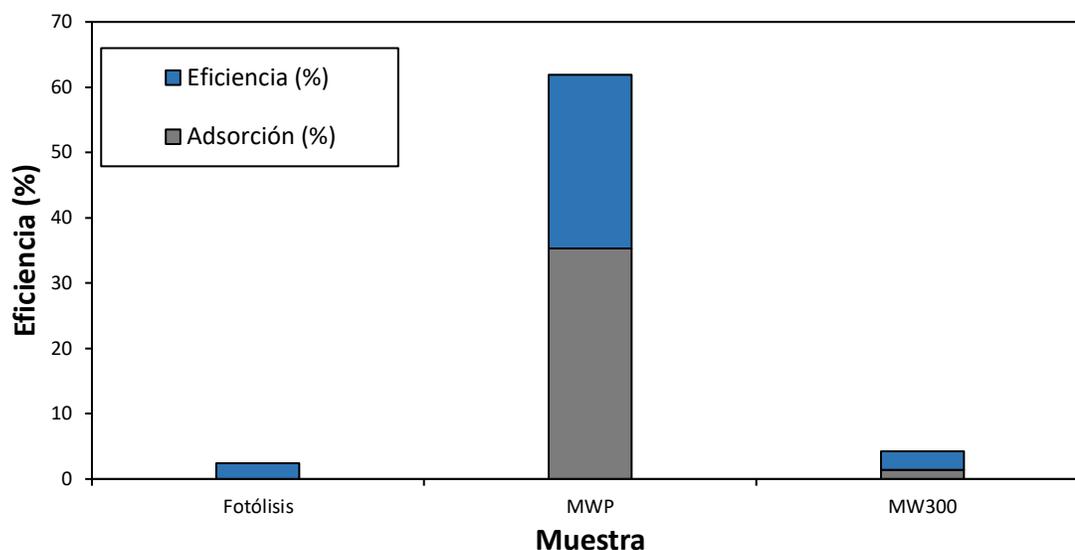


Figura 22. Evaluación fotocatalítica en la remoción de AM de polvos de los materiales sintetizados por método MW.

3.6.2. Mecanismo fotocatalítico

Como se discutió en la sección anterior, la muestra SD300 mostró la mayor actividad fotocatalítica considerando la eficiencia fotocatalítica. Este resultado puede estar correlacionado con las propiedades fisicoquímicas del material. Como se detalló en la Sección 3.1, la muestra SD300 mostró una mezcla de fases de β - Bi_2O_3 , $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ y una pequeña contribución de la fase $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$. Considerando esto, se propone el mecanismo fotocatalítico mostrado en la Figura 23. Este mecanismo inicia al irradiar el material fotoactivo con luz visible para promover su activación e iniciar la transferencia de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. De acuerdo con los potenciales de banda plana de las tres fases cristalinas que componen a la muestra SD300 [102,103], se propone que la activación se lleva a cabo en $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$ el cual al estar dentro

de la heteroestructura promueve la transferencia de los electrones de su banda de conducción hacia la del Bi_2O_3 y consecuentemente al $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$. Por otro lado, los huecos en la banda de valencia del $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, se mueven en dirección contraria de $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ hacia $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$ permitiendo un transporte de cargas más eficiente. Como consecuencia, se puede incrementar la velocidad de reacción, lo que promueve la formación de especies reactivas altamente oxidantes como los radicales $\text{OH}\cdot$ que son responsables de la remoción de los contaminantes de la superficie de los materiales.

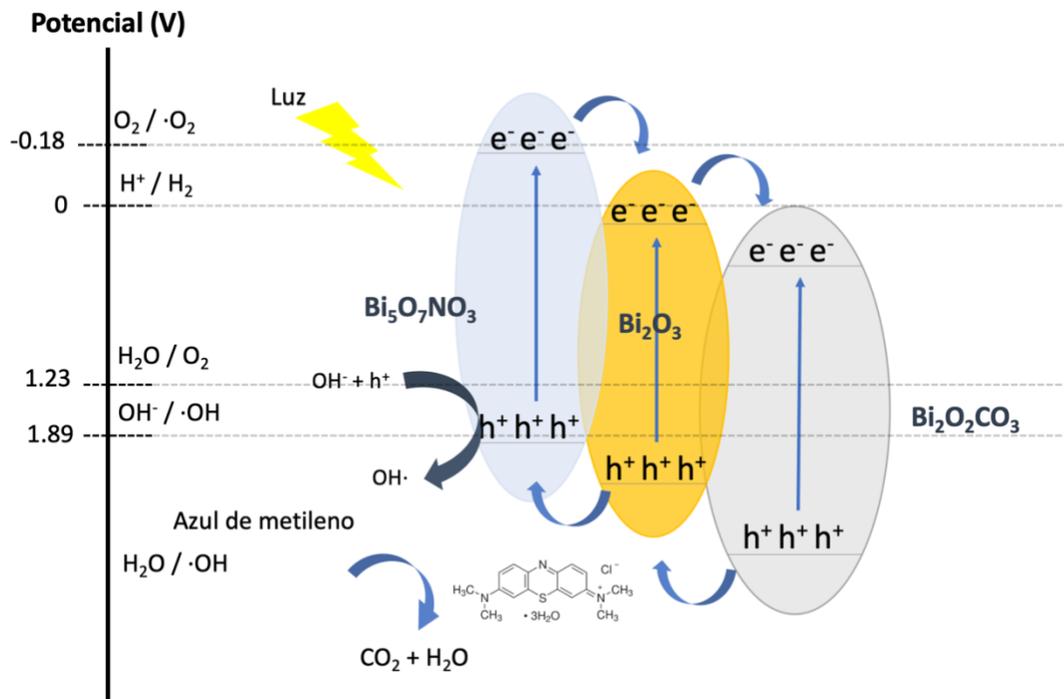


Figura 23. Mecanismo fotocatalítico propuesto en la muestra SD300.

CAPÍTULO IV. RECUBRIMIENTOS FOTOCATALÍTICOS

En este capítulo se discuten los principales resultados obtenidos a partir de la caracterización de los recubrimientos fotoactivos fabricados a partir de ceniza volante y los materiales fotocatalizadores. Además, se presentan y discuten los resultados de la eficiencia autolimpiante, descontaminante del aire y propiedades antibacteriales de los prototipos fabricados.

4.1. Caracterización de la ceniza volante

La ceniza volante utilizada para la fabricación de los recubrimientos fue obtenida de la planta termoeléctrica de CFE Nava de Coahuila, la cual tiene una capacidad instalada de 1,200 MW y una producción anual de ceniza aproximada a 1,800,000 Ton, de la cual aproximadamente el 70% es ceniza volante (1,260,000 Ton). Por lo que, resulta de interés al aprovechamiento de este sub-producto industrial, para evitar que sea vertido en fuentes naturales y con esto, minimizar el impacto ambiental del proceso.

4.1.1. Fluorescencia de rayos X

La composición de la ceniza volante fue elucidada por fluorescencia de rayos-X (FRX), la cual presentó SiO₂, CaO, Al₂O₃, Na₂O, entre otros elementos como se indica en la Tabla 10. La ceniza volante utilizada se puede clasificar como tipo F de acuerdo con la norma ASTM C618-08a en base a su contenido de SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃ [104]. En esta norma se especifica que es necesario un porcentaje mínimo de 70% de los óxidos (SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃) presentes en la ceniza volante para ser considerada en esta clasificación, con esto tener propiedades puzolanicas y con esto asegurar la activación alcalina (geo-polimerización).

Tabla 10. Composición de ceniza volante por FRX.

Elemento	Cantidad (%)
SiO ₂	41.7
Na ₂ O	29.3
CaO	18.8
MgO	3.4
Al ₂ O ₃	2.9
ZrO ₂	1.2
Fe ₂ O ₃	1.6
TiO ₂	0.6
K ₂ O	0.5

4.1.2. Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 24 se muestran las micrografías obtenidas para una muestra de ceniza volante sin activación alcalina. La morfología de la ceniza es homogénea formada por partículas en forma de cenoesferas como se ha reportado en la literatura [105].

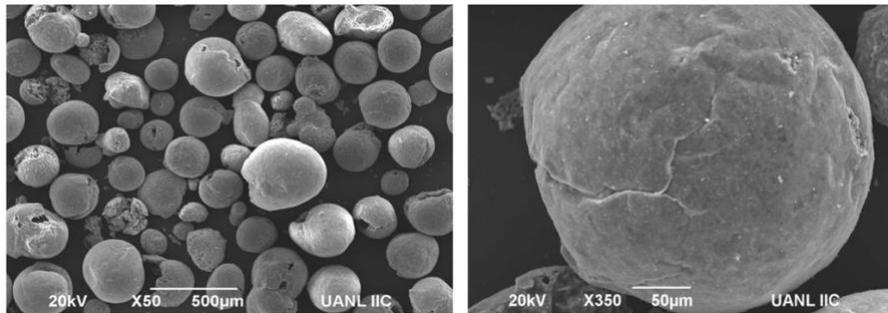


Figura 24. Imágenes SEM de la ceniza volante sin activar.

4.1.3. Fisisorción de nitrógeno

Las propiedades texturales de la ceniza utilizada se caracterizó mediante fisisorción de N_2 . En la Figura 25 se muestra la isoterma de adsorción correspondiente a la ceniza estudiada, cuyo perfil corresponde con un material no-poroso. A partir de estos datos, fue posible la obtención del área superficial de la ceniza, la cual fue de $0.02 \text{ m}^2/\text{g}$.

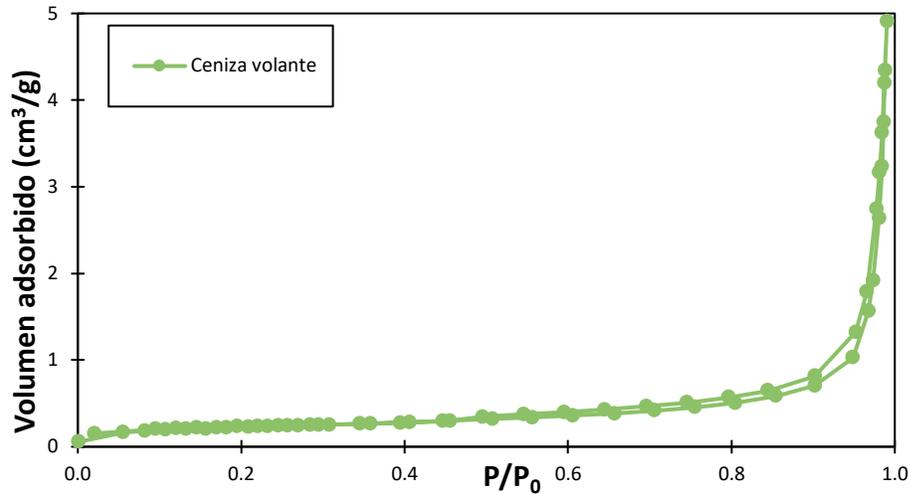


Figura 25. Isoterma de adsorción de ceniza volante.

4.2. Caracterización de los recubrimientos

A partir de ceniza volante se fabricaron recubrimientos a base de morteros cerocemento para su funcionalización como materiales autolimpiantes. Los morteros fabricados a partir de la muestra de CV presentaron características adecuadas para su implementación como recubrimientos funcionales, presentando una rugosidad apropiada para su aplicación en fachadas.

4.2.1. Rugosidad

La rugosidad de los recubrimientos fabricados se midió en un Rugosímetro TriboTechnic. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 26. El material de referencia, fabricado únicamente con ceniza volante, mostró la mayor rugosidad (6.7 μm) de las muestras analizadas. Por otro lado, la rugosidad de

los recubrimientos disminuyó al adicionar los materiales fotocatalizadores en polvo en la mezcla, donde la superficie con menor rugosidad resultó ser para el recubrimiento de SDP con 2.3 μm .

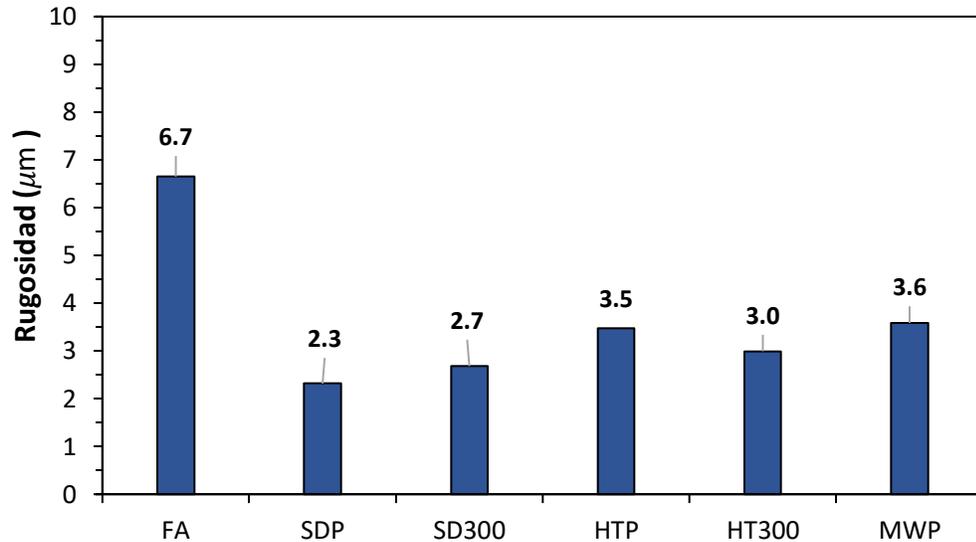


Figura 26. Grafico de rugosidades de recubrimientos fabricados

En la Figura 27 se muestran las curvas del perfil de los materiales, en donde se puede apreciar una superficie altamente homogénea de los recubrimientos fabricados, particularmente en el que contenía la muestra MWP.

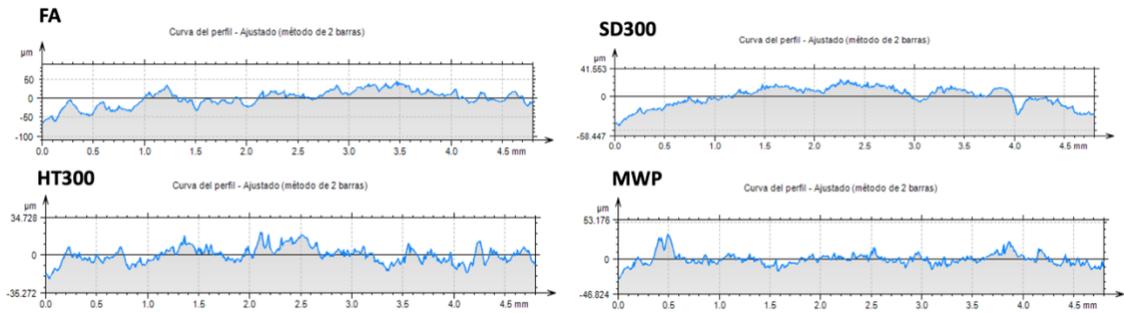


Figura 27. Perfiles de rugosidad de los recubrimientos fotoactivos.

4.3. Eficiencia autolimpiante de los recubrimientos fabricados

Los materiales fotocatalizadores con la mayor actividad fotocatalítica se añadieron en una matriz cementante a base de ceniza volante y se evaluó su eficiencia autolimpiante siguiendo las recomendaciones de la norma ISO:10678. En los resultados mostrados en la Figura 28 se puede observar que todos los recubrimientos mostraron actividad fotocatalítica bajo irradiación UV. El recubrimiento FASDP mostró la mayor eficiencia autolimpiante (30%) de entre las muestras analizadas. Cabe resaltar que los materiales precursores ($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) mostraron mejores eficiencias para eliminar el AM de la superficie de los materiales bajo irradiación UV. En el material obtenido por el método hidrotermal (FAHTP) se obtuvo una eficiencia fotocatalítica del 24% con una alta contribución de adsorción (13 %). Por otro lado, las heteroestructuras mostraron menores desempeños fotocatalíticos para esta aplicación. Lo que podría estar relacionado a una mayor adsorción e interacción con el contaminante modelo, que podría limitar la desorción de su superficie.

Para fines comparativos, se fabricó un recubrimiento con el fotocatalizador comercial TiO_2 P-25 con el objetivo de comparar la eficiencia autolimpiante. Como se observa en la Figura 28, los recubrimientos fabricados con los materiales sintetizados mostraron mejores eficiencias globales en comparación con el material comercial bajo las mismas condiciones experimentales. Además, la mejor eficiencia obtenida resultó similar con reportes previos en la literatura, al utilizar cementantes tradicionales como el CPO con materiales como el TiO_2 , como se muestra en la Tabla 2.

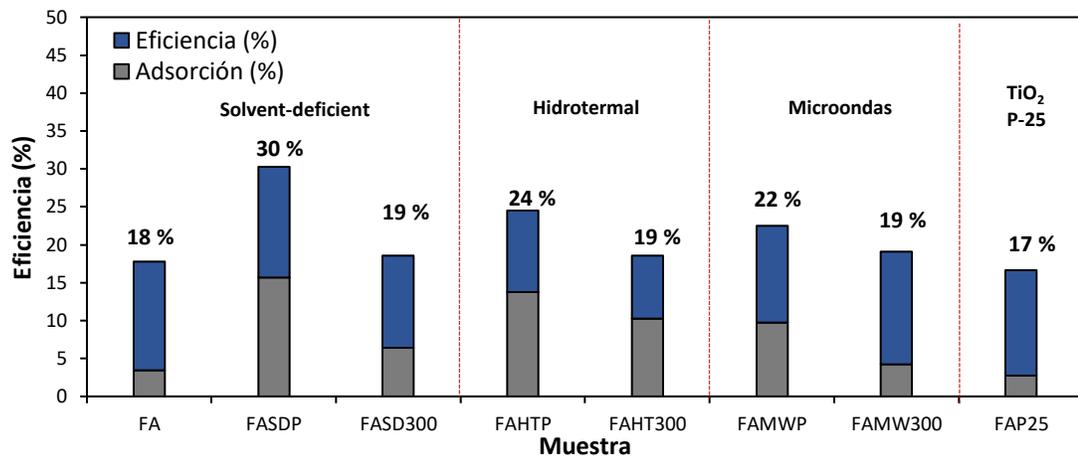


Figura 28. Eficiencia autolimpiante de los recubrimientos fotoactivos.

4.4. Eficiencia descontaminante del aire

Para evaluar la capacidad de los materiales fotoactivos para purificar el aire, fue necesaria su incorporación en morteros cero-cemento con ceniza volante, ya que

el material utilizado como soporte (concreto celular) presentaba una alta adsorción del contaminante aéreo, como se detalló en la sección 2.4.2.

La capacidad de los recubrimientos fabricados para purificar el aire fue evaluada mediante la remoción de un contaminante tipo COV. Para este propósito, se utilizó la oxidación de formaldehído como molécula modelo, el cual es un contaminante presente en ambientes interiores y exteriores con un alto grado de toxicidad. Las eficiencias obtenidas se muestran en la Figura 29. Como se observa, todos los recubrimientos evaluados mostraron altas eficiencias para la purificación del aire mediante la remoción de CH_2O . La eficiencia más alta (97%) fue obtenida con el recubrimiento FAMWP, lo cual se atribuyó a una mayor adsorción del gas formaldehído en la superficie del material, así como a las propiedades fisicoquímicas del material empleado tales como una mayor área superficial ($27 \text{ m}^2/\text{g}$) y una mayor absorción de energía radiante.

Asimismo, se evaluó el fotocatalizador comercial de referencia TiO_2 P-25 para purificar el aire mediante la remoción de formaldehído. Como se observa en la Figura 29, la eficiencia obtenida con este material fue del 84% bajo las mismas condiciones experimental. Lo que evidencia la buena eficiencia que presentan los materiales propuestos para esta aplicación.

Las eficiencias obtenidas para purificar el aire de ambientes interiores y exteriores con los morteros fotocatalíticos fabricados resultaron más altas que las reportadas en la literatura [46, 55, 72, 75]. Lo que demuestra la factibilidad

para el uso de los prototipos desarrollados en esta investigación para su aplicación a mayor escala en zonas contaminadas.

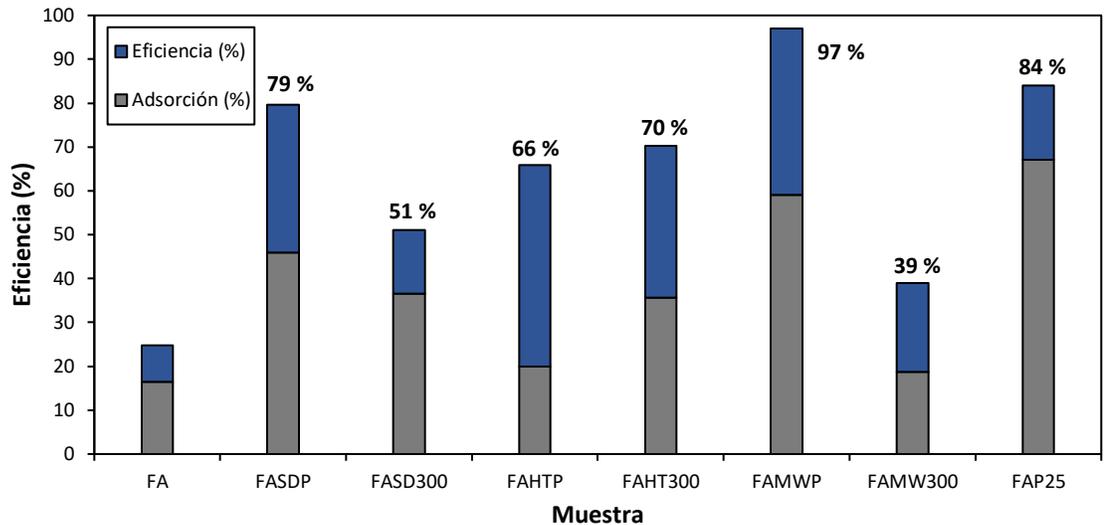


Figura 29. Eficiencia descontaminante del aire de los recubrimientos fotoactivos.

Para comprobar la remoción de CH_2O en los morteros fabricados, se evaluó la cantidad de carbonatos presentes en el material después de la reacción fotocatalítica en la muestra FASDP. De acuerdo con el análisis realizado, se obtuvieron aproximadamente 21 ppm de CO_3^{2-} en la muestra de FASDP, restando los carbonatos de la muestra referencia. Considerando, el 79% de remoción de CH_2O , el valor de carbonatos obtenidos representa un 53% de selectividad hacia la molécula de CO_2 . Lo que evidencia la efectividad de los morteros fabricados para convertir gases contaminantes presentes en el aire en especies inocuas como los carbonatos. Cabe destacar que estos carbonatos pueden ser eliminados de la superficie mediante un lavado superficial de las piezas fabricadas.

4.5. Eficiencia antibacterial

Las superficies fotoactivas se han aplicado para procesos antibacteriales tanto en interiores como en exteriores. La capacidad antibacterial en intemperie es importante para la reducción de bacterias causantes de enfermedades en ciertas zonas como hospitales y escuelas. Por lo que, la implementación de superficies fotoactivas en diferentes superficies expuestas a la intemperie y en ambientes interiores resulta de gran interés para mantener limpio el ambiente de bacterias y microorganismos que pueden dañar la salud de los seres vivos.

Para las pruebas de inhibición bacteriana se evaluaron los materiales sobre dos cepas diferentes una gram-positiva (*S. Aureus*) y una gram-negativa (*E. Coli*). En la Figura 30 se muestran los resultados de la eficiencia antibacterial para las pruebas realizadas con la cepa *S. Aureus* a una disolución de 10^{-7} células/mL. De acuerdo con los resultados obtenidos, la heteroestructura HT300 presentó una mayor eficiencia (44%) para la eliminación de las colonias de esta bacteria que la muestra obtenida por el método solvent-deficient. Como referencia, se evaluó la muestra de ceniza volante utilizada para la fabricación de los recubrimientos como material antibacterial. La ceniza mostró una alta eficiencia para la inhibición de hasta un 98% la bacteria *S. Aureus*. A partir de estos resultados, se puede inferir que el recubrimiento fabricado a partir de ceniza

volante y materiales fotoactivos podría ser altamente eficiente para la eliminación de bacterias en la intemperie.

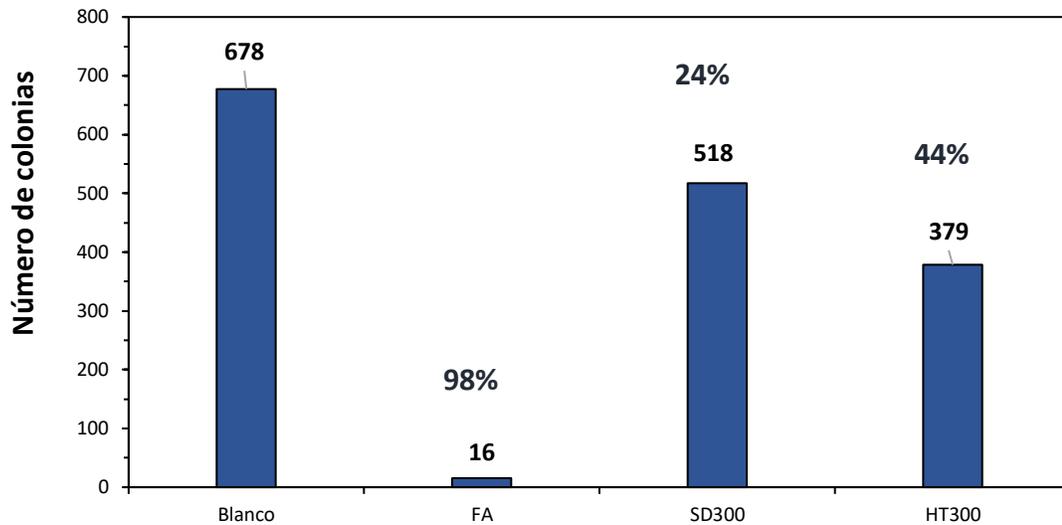


Figura 30. Eficiencia antibacterial para cepa S. Aureus.

En la Figura 31 se puede observar la actividad antibacterial de forma visual con la disminución del crecimiento de colonias de la bacteria tratada.

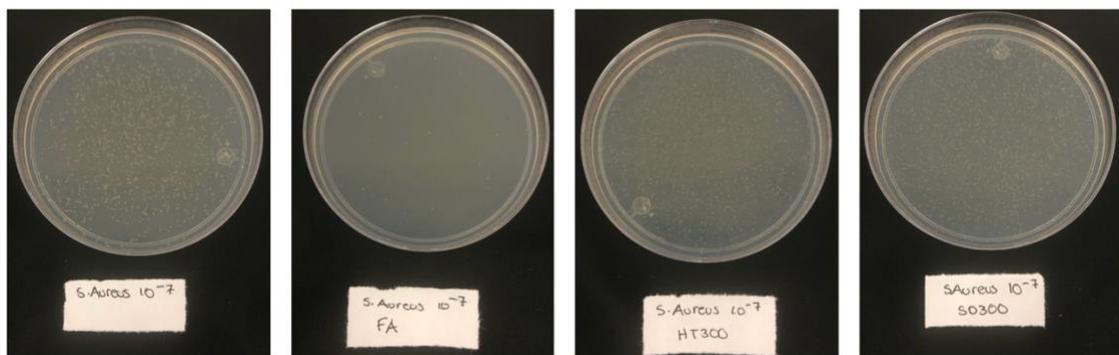


Figura 31. Crecimiento bacteriano de S. Aureus en presencia de materiales fotocatalíticos.

Por otro lado, para la cepa de *E. coli*, el mejor comportamiento se observó de igual forma con la heteroestructura sintetizada por el método hidrotérmal (HT300) alcanzando un 96% de inhibición bacteriana como se observa en la Figura 32 y 33, este comportamiento puede ser atribuido a que la muestra HT300 presentó una heteroestructura $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ con un porcentaje mayor de óxido de bismuto en su fase tetragonal, la no presencia de impurezas y su mayor cristalinidad en comparación con la muestra SD300. En estos ensayos, se observó una mejor actividad en comparación con la cepa de *S. Aureus*. Lo que puede estar relacionado con el tipo de bacteria tratada, en este caso *E. Coli* es una bacteria Gram negativa, es decir, posee una pared bacteriana de polipeptidoglicano más delgada en comparación a una Gram positive como la *S. Aureus*. Existen diferencias físicas en el espesor de esta estructura básica, el peptidoglicano de las bacterias Gram positivas tienen una pared gruesa de 0.02 a 0.06 μm en forma de multicapas, mientras que las bacterias Gram negativas y las bacterias ácido-alcohol resistentes la tienen más fina, de 0.01 μm [106]. A partir de esta información, se infiere que el material pueda ser más eficaz sobre la membrana externa de la bacteria y no tenga tanto efecto en las capas de peptidoglicano que forman la pared celular. Por lo que, al eliminar una bacteria Gram negativa se ve una mayor inhibición del crecimiento ya que esta membrana es la estructura vital para las bacterias que las poseen y si esta se destruye o se impide su formación, la célula pierde su viabilidad Figura 34.

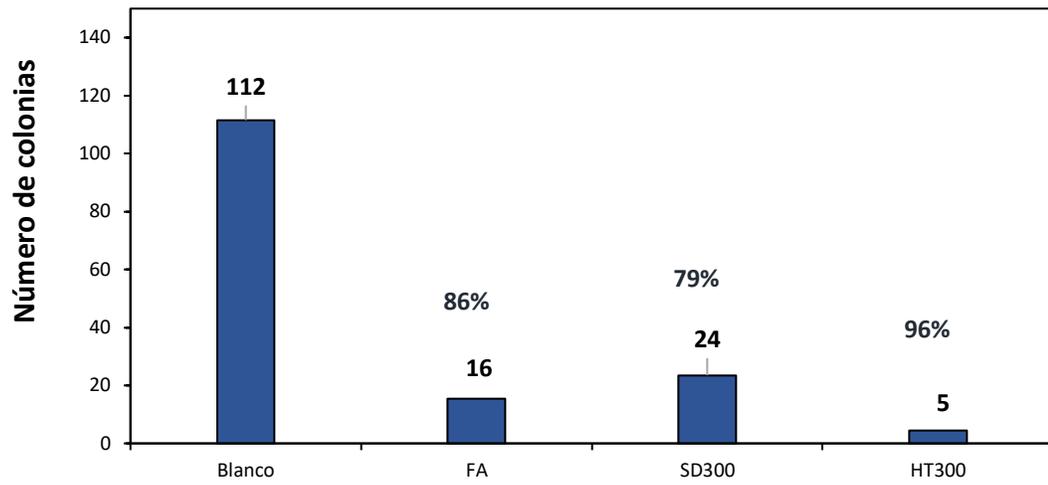


Figura 32. Eficiencia antibacteriana para cepa E. Coli.

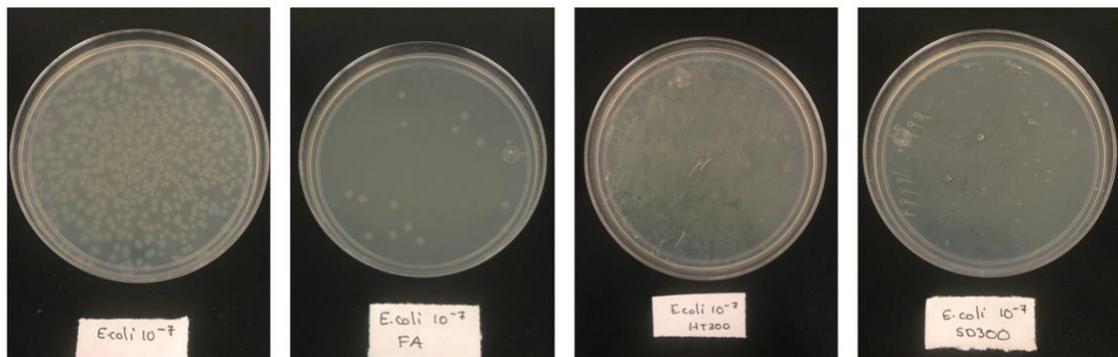


Figura 33. Crecimiento bacteriano de E. Coli en presencia de materiales fotocatalíticos.

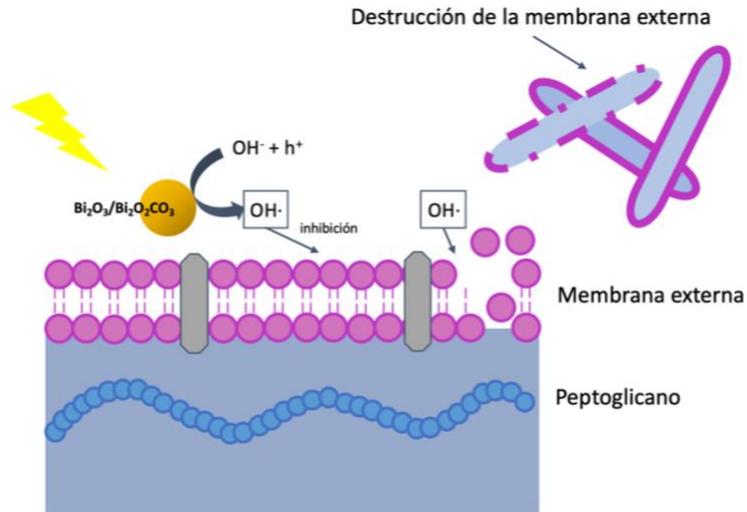


Figura 34. Esquema experimental de inhibición bacteriana.

4.6. Ensayos de intemperismo acelerado

Con el objetivo de evaluar la eficiencia fotocatalítica de las muestras durante su vida útil, se realizaron ensayos de intemperismo acelerado en una cámara Q-Sun Xenon test chamber modelo Xe-3. Para este propósito, se evaluaron la eficiencia autolimpiante de las muestras FASDP, FASD300, FAHTP y FAHT300 a 100, 200 y 300 horas, cuyos resultados se muestran en la Figura 35. En general, se observó cierta variación en las eficiencias obtenidas a diferentes tiempos. Las primeras 100 h de exposición a la intemperie favorecieron la obtención de mayores eficiencias autolimpiantes. Sin embargo, a medida que los materiales fueron expuestos a mayor tiempo en la cámara de intemperismo, la actividad fotocatalítica fue disminuyendo parcialmente. Las muestras sintetizadas por el método hidrotérmal mantuvieron su actividad fotocatalítica después de 300 h de exposición a la intemperie, mientras que las obtenidas por el método solvent-

deficient exhibieron una menor estabilidad. Cabe destacar que, el ciclo utilizado para evaluar el daño del intemperismo acelerado equivale a un año de vida útil del material en condiciones ambientales normales en un clima como el AMM, lo que indica que teóricamente después de 3 años de vida útil, su actividad fotocatalítica permanece, de igual forma la apariencia física del recubrimiento no se vio afectada al finalizar las pruebas de intemperismo acelerado, manteniendo el color grisáceo proveniente de la ceniza volante. Lo que sugiere la buena durabilidad de estas piezas a la intemperie sin alterar su apariencia física.

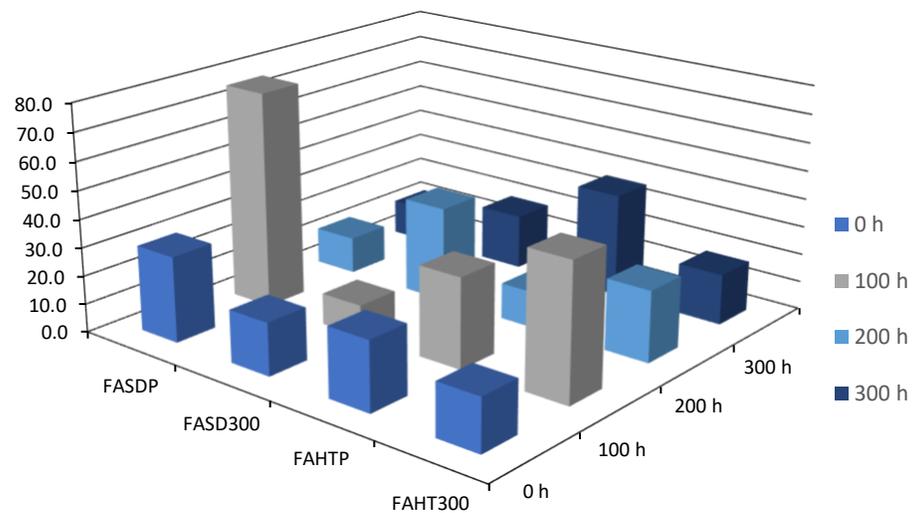


Figura 35. Variación de la eficiencia autolimpiante a diferentes tiempos de intemperismo acelerado.

Con el objetivo de analizar la variación de la eficiencia autolimpiante se estudió la morfología de algunas muestras representativas a diferentes tiempos de exposición. En la Figura 36a-d se muestra la evolución de la morfología del

recubrimiento FASDP durante la exposición al intemperismo acelerado. A partir de estas imágenes se observa que, en la superficie de las partículas de ceniza volante (cenoesferas) fueron creciendo partículas de menor tamaño. Lo que resulta evidente en la muestra expuesta a 300 h (Figura 36d). Este fenómeno puede estar relacionado con la carbonatación del recubrimiento, que podría inhibir los sitios activos del material, disminuyendo la actividad fotocatalítica. Por otro lado, la evolución de la morfología del recubrimiento FAHT300 indicó un ligero incremento en el tamaño de partícula lo que pudo llegar a afectar ligeramente y de forma negativa a la eficiencia autolimpiante, como se muestra en la Figura 36e-h.

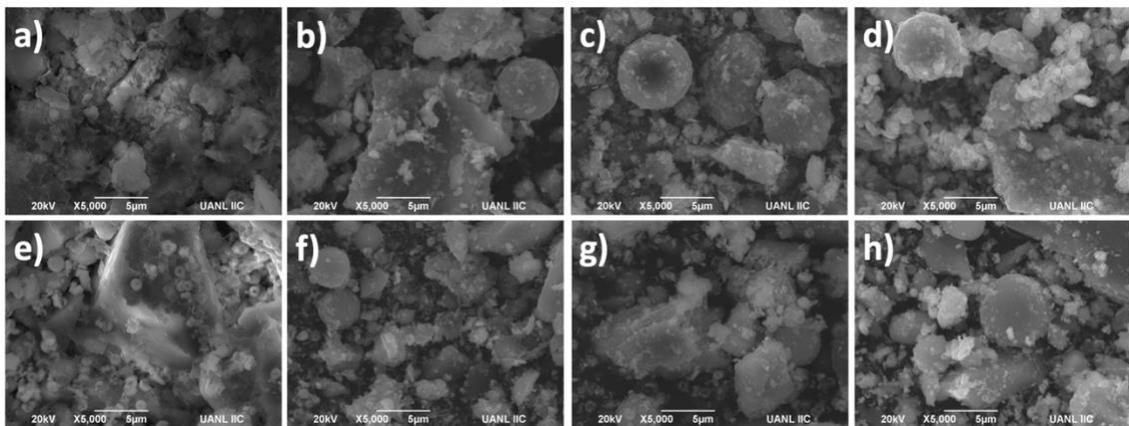


Figura 36. Recubrimientos a) FASDP-0h, b) FASDP-100h, c) FASDP-200h, d) FASDP-300h, e) FAHT300-0h, f) FAHT300-100h, g) FAHT300-200h y h) FAHT300-300h.

Con el objetivo de identificar la carbonatación del recubrimiento, se realizó un análisis EDS para observar el incremento en el % de C antes y después de los ensayos de intemperismo acelerado. La muestra FASDP al inicio del ensayo

presentó un contenido de C de 10%, el cual fue se incrementó después de 300 h de exposición a la intemperie en un 26%. Para la muestra FAHT300 ocurrió un comportamiento similar, donde a 0 h se identificó un contenido de C del 11% mientras que al final del ensayo, se cuantificó un 20% de C, como se puede observar en la Figura 36. Estos resultados corroboran la carbonatación en la superficie del material que pudo llegar a afectar negativamente la eficiencia de los recubrimientos.

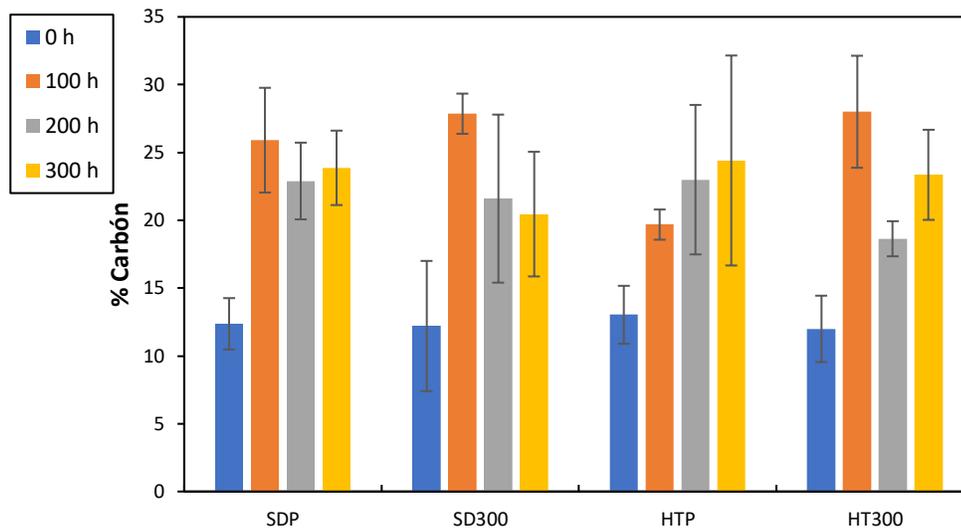


Figura 37. Porcentaje de carbón en los recubrimientos expuestos a intemperismo a 0, 200 y 300 h.

CAPÍTULO V. RESULTADOS DEL ANALISIS DE LAS MUESTRAS β -Bi₂O₃ SINTETIZADAS POR EL MÉTODO DE PRECIPITACIÓN.

Adicionalmente, se estudió la actividad fotocatalítica de los polimorfos α y β de Bi₂O₃ por separado. Los materiales fueron preparados por el método de precipitación, como se especificó en la Sección 2.1.5. En este capítulo se presentan los resultados más relevantes del análisis de los resultados de la caracterización de los polimorfos α y β del Bi₂O₃.

5.1.1. Difracción de rayos-X en polvo

Los patrones de DRX obtenidos para las muestras sintetizadas por el método de precipitación se muestran en las Figuras 38 y 39. En una primera etapa, se modificó la concentración de la base utilizada (8, 12 y 18 M de NaOH). Los difractogramas que se obtuvieron para las muestras P-8M, P-12M y P-18M se muestran en la Figura 38a. Como se observa, en la muestra P-8M aparecieron reflexiones asociadas con la fase Bi₆O₅(OH)₃(NO₃)₅(H₂O)₃ (JCPDS-70-1226), la cual es un intermediario en la formación del óxido de interés. Al incrementar la cantidad de NaOH en el medio de reacción, se favoreció la formación de la fase α -Bi₂O₃ en la muestra P-12M, mientras que a valores mayores de pH (P-16M) se

identificó una mezcla de fases (α - Bi_2O_3 / β - Bi_2O_3) donde predominó el polimorfo tetragonal del Bi_2O_3 .

Una vez que se seleccionó la concentración de NaOH que favoreció una mayor formación de la fase β , se utilizó para modificar el tiempo de reacción. En la Figura 38b se muestran los difractogramas obtenidos de las muestras sintetizadas a partir de diferentes tiempos de reacción (5, 10, 15 y 30 min). A partir de estos resultados, se identificó que el tiempo de reacción fue un factor relevante para favorecer la formación de la fase β , el cual predominó en la muestra preparada con 10 minutos de reacción. A mayores tiempos, la fase α fue favorecida, como se observa en la Figura 38b.

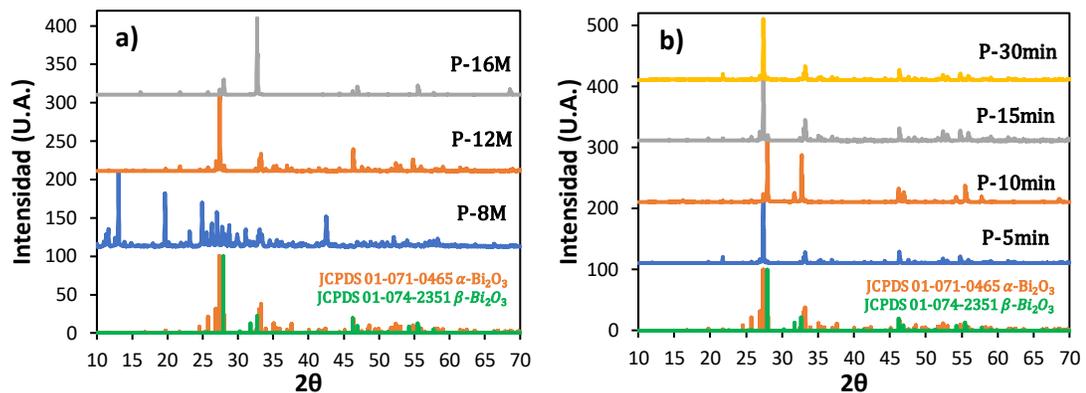


Figura 38. Difractogramas de las muestras obtenidas por precipitación a) modificando la concentración de NaOH y b) usando diferentes tiempos de reacción.

Adicionalmente, con el objetivo de estabilizar la fase β durante la síntesis del Bi_2O_3 , se añadió un agente estabilizador y surfactante conocido como CTAB. Los difractogramas de las muestras obtenidas se muestran en la Figura 39a. Como

se observa, el tiempo de reacción y el estabilizador jugaron un papel muy importante en la reacción, ya que, si no se controla el tiempo y no se añade un estabilizador en la reacción, se promueve la formación de la fase α - Bi_2O_3 . El objetivo de este compuesto fue favorecer la formación de la fase β - Bi_2O_3 mediante la formación de un intermediario (BiOBr), tal y como se muestra en la Figura 39b [59].

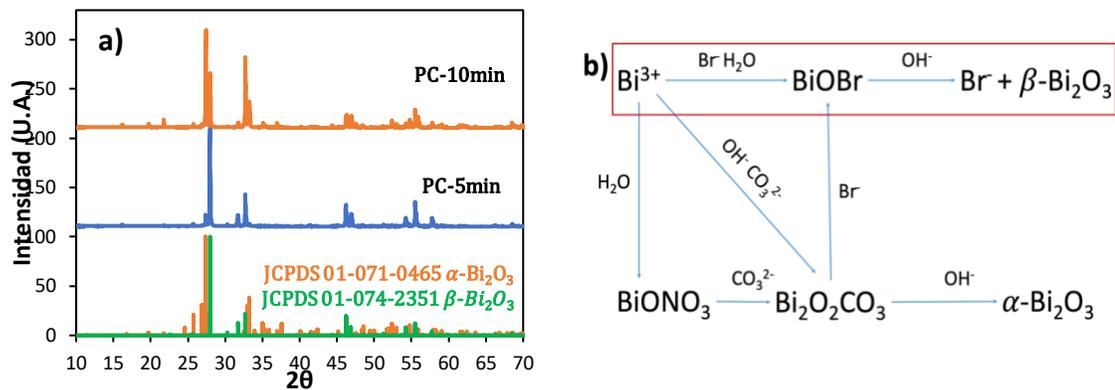


Figura 39. a) Difractograma de muestra obtenida por precipitación en presencia de CTAB y b) mecanismo de reacción sugerido.

5.1.2. Microscopía electrónica de barrido

En las Figuras 40 y 41 se muestran las imágenes SEM obtenidas de los materiales sintetizados por el método de precipitación. En general, con el método de precipitación en sus distintas variables, se obtuvieron morfologías de barras en las partículas del óxido de bismuto.

La Figura 40 muestra las imágenes SEM de las muestras obtenidas a distintos pH. Como se observa, se obtuvieron partículas dispersas al modificar la concentración de NaOH durante la síntesis de los materiales. Particularmente, a medida que se incrementó la concentración de la base en el medio de reacción, se promovió la formación de barras más definidas.

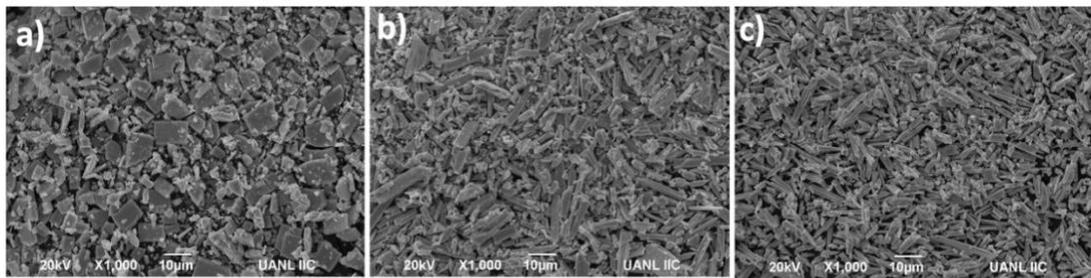


Figura 40. Imágenes SEM de las muestras a) P-8M, b) P-12M y c) P-16M.

Por otro lado, la modificación del tiempo de reacción resultó en una variación de la morfología de los materiales. Como se observa en la Figura 41, a medida que se incrementó el tiempo de reacción se favoreció la formación de partículas con morfología de barras, las cuales resultaron más definidas al interrumpir la reacción en 15 min (Figura 41c). A tiempos mayores de reacción (30 min), las barras formadas tendieron a deshacerse y formaron partículas heterogéneas de diferentes tamaños (Figura 41d).

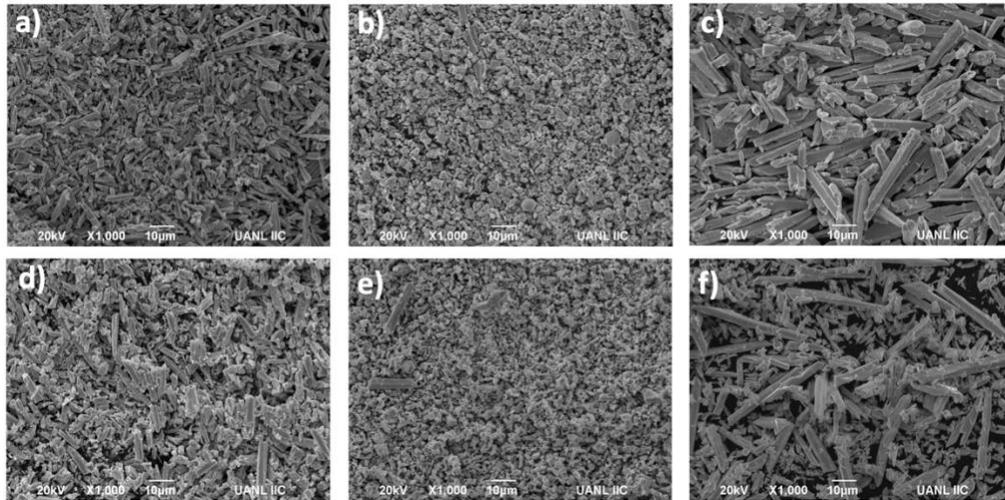


Figura 41. Imágenes SEM de las muestras a) P-5min, b) P-10min, c) P-15min, d) P-30min, e)PC-5min y f) PC-10min.

La morfología de las partículas obtenidas de la mezcla $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3/\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ usando un agente estabilizador se muestra en la Figura 41 e,f. En este caso, no se observó un cambio significativo en la morfología, únicamente se observaron partículas en forma de barras más alargadas.

5.1.3. Fisisorción de nitrógeno

El área superficial de algunos de los materiales sintetizados se muestra en la Tabla 11. En general, las muestras obtenidas por el método de precipitación exhibieron valores bajos de área superficial ($<3 \text{ m}^2/\text{g}$).

Tabla 11. Área superficial de los materiales sintetizados.

Muestra	S _{BET} (m ² /g)
P-8M	<1
P-12M	
P-16M	
P-5min	
P-10min	3

5.1.4. Espectroscopía de UV-Visible

Los valores de ancho de banda obtenidos para los materiales sintetizados se muestran en la Figura 42. De acuerdo con el cálculo realizado, los valores de ancho de banda obtenidos para las muestras sintetizadas por el método de precipitación fluctuaron entre 2.4 y 2.8 eV (Tabla 12), lo cual coincide con la literatura e indica que el material puede ser activo con luz visible.

Tabla 12. Energía de banda prohibida de los materiales sintetizados.

Muestra	Band gap (eV)
P-12M	2.8
P-16M	2.3
P-5min	2.8
P-10min	2.4
P-15min	2.8
P-30min	2.8
PC-5min	2.4
PC-10min	2.3

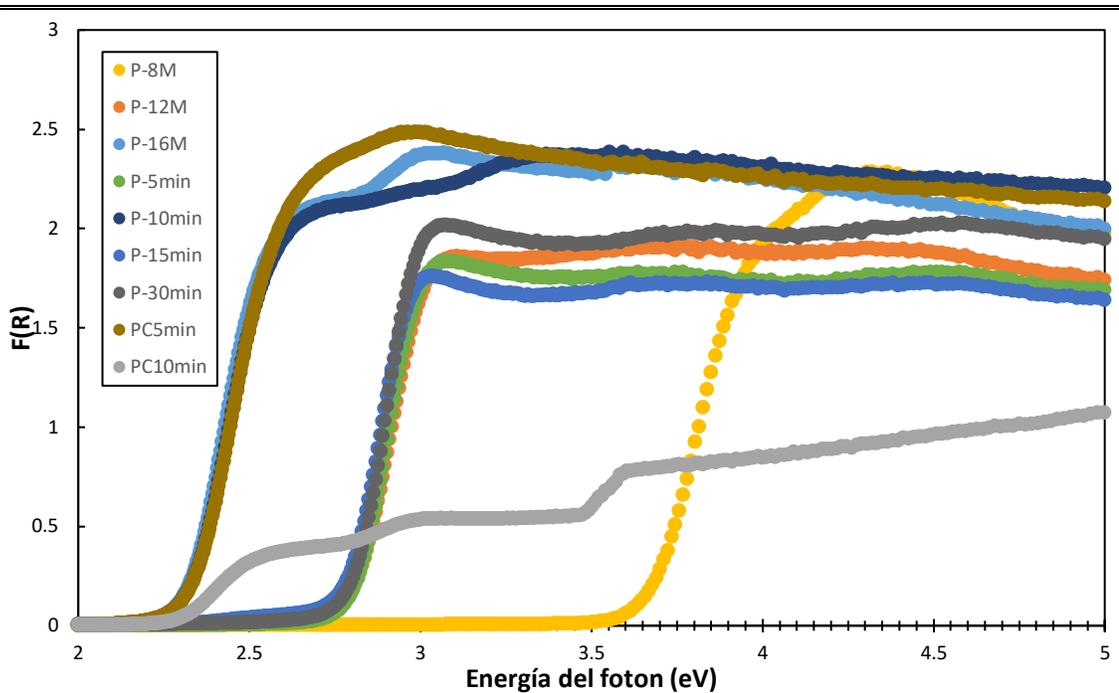


Figura 42. Energía de banda prohibida de los materiales sintetizados por precipitación.

5.1.5. Eficiencia autolimpiante de los materiales fotoactivos

En la Figura 43 se muestran las eficiencias de autolimpieza de los óxidos de bismuto en polvo sintetizados por el método de precipitación. Se determinó tanto el porcentaje de adsorción del AM en ausencia de luz como la eficiencia de la remoción del contaminante. Por otro lado, como se observa en la Figura 43, las muestras tendieron a adsorber el contaminante antes de iniciar la prueba fotocatalítica hasta en un 11%, lo que contribuyó a la eficiencia fotocatalítica global de la reacción. De entre las muestras estudiadas, se determinó que la muestra P-10 min resultó en la mayor actividad (18%), lo que podría estar relacionado con la presencia mayoritaria de la fase β - Bi_2O_3 , así como un tamaño de partícula menor. Sin embargo, las eficiencias obtenidas con los óxidos de

bismuto bajo las condiciones estudiadas son bajas hasta el momento, lo que se puede atribuir a la baja área superficial y a una rápida recombinación de las especies fotogeneradas en el proceso fotocatalítico, los cuales serán compensados mediante la formación de la heteroestructuras propuestas.

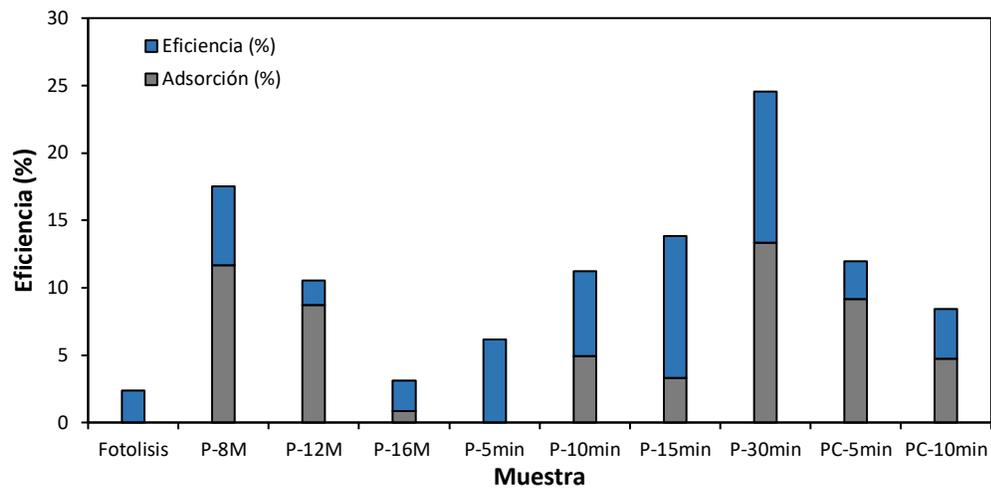


Figura 43. Oxidación fotocatalítica de azul de metileno con los materiales sintetizados en forma de polvos.

5.1.6. Eficiencia autolimpiante de recubrimientos

En la Figura 44 se muestran los resultados obtenidos de la evaluación fotocatalítica para los recubrimientos fabricados a partir de los semiconductores sintetizados por el método de precipitación. La mayor eficiencia autolimpiante fue obtenida con el recubrimiento FAP-15 min con un 33% de eficiencia global, este material presentó una mezcla de fases β - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\alpha$ - Bi_2O_3 y una morfología definida. En general aproximadamente el 50% de las muestras evaluadas presentaron

una mejor actividad fotocatalítica en comparación con el material $\text{TiO}_2\text{-P25}$. Se puede observar a partir de los datos que una buena adsorción en la fase inicial de la evaluación ayuda a una mejor eficiencia global en la degradación del colorante.

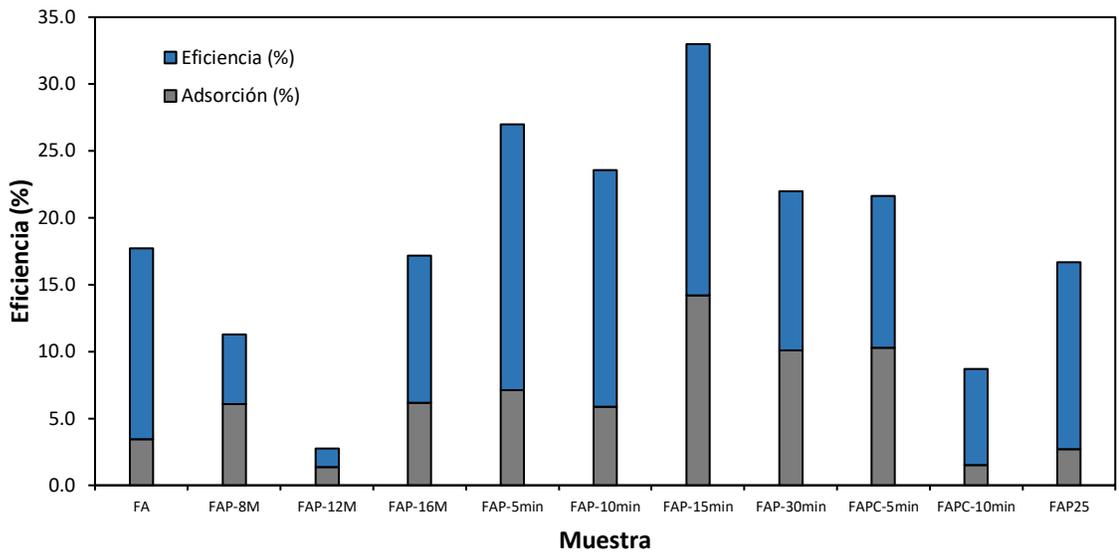


Figura 44. Eficiencia autolimpiante de los recubrimientos fabricados a partir de los materiales preparados por el método de precipitación.

CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación se fabricó una nueva clase recubrimientos y morteros fotoactivos autolimpiantes, descontaminantes del aire y antibacteriales fabricados a partir de materiales altamente disponibles en México y de bajo costo los cuales pueden ser aplicados sobre una gran variedad de superficies expuestas a la intemperie. Como material base de estos recubrimientos se utilizó ceniza volante activada alcalinamente, la cual es un desecho de las industrias termoeléctricas y cuyo aprovechamiento significa un valor agregado a dicho desperdicio industrial.

Los materiales fotocatalizadores empleados en la matriz cementante de ceniza volante fueron heteroestructuras formadas a partir de óxidos de bismuto y subcarbonato de bismuto ($\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$). Estos materiales fotocatalíticos fueron exitosamente obtenidos por tres diferentes métodos de síntesis: solvent deficient, hidrotermal y microondas, en los que se utilizaron temperaturas de reacción relativamente bajas para la obtención de los materiales. Los tres métodos de síntesis favorecieron la formación de la heteroestructura $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, donde 300 °C de temperatura durante 5 h fueron las condiciones que favorecieron la formación del material buscado. Finalmente, de acuerdo con la caracterización realizada a los materiales sintetizados por los tres métodos,

fue posible la obtención de una variedad de morfologías y altas áreas superficiales, sin la necesidad del uso de compuestos surfactantes o solventes de alta toxicidad.

Los recubrimientos fabricados con los materiales precursores ($\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) mostraron las mejores eficiencias autolimpiantes (30%) y descontaminantes (79%) debido a una mayor adsorción de los contaminantes modelo (AM y CH_2O) sobre su superficie. Por otro lado, las heteroestructuras $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ resultaron en altas eficiencias (96%) para la inhibición bacteriana. En las pruebas de intemperismo acelerado se evidenció la estabilidad de las heteroestructuras $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, con una reducción en la eficiencia de aproximadamente 4% para el material FAHT300 después de 300 h de ciclos de intemperismo acelerado.

En resumen, en este trabajo fue posible la fabricación de recubrimientos y morteros fotocatalíticos que al ser utilizados masivamente permitirían coadyuvar a la mitigación de la contaminación atmosférica por medio tres diferentes vertientes:

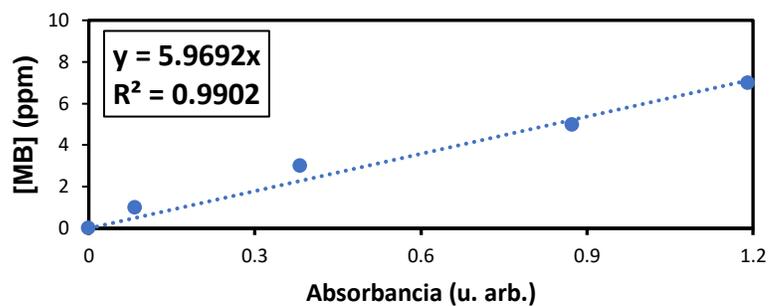
- I. Eliminar contaminantes gaseosos del aire y materia orgánica de su superficie mediante su activación con luz solar y vapor de agua del ambiente.
- II. Inhibir la formación bacteriana de materiales expuestos a la intemperie, que pueda impactar en la salud de los seres vivos.

-
-
- III. Reemplazar el uso de cementantes convencionales y reutilizando desechos para la fabricación de recubrimientos para fachadas con una menor huella de carbono.

ANEXOS

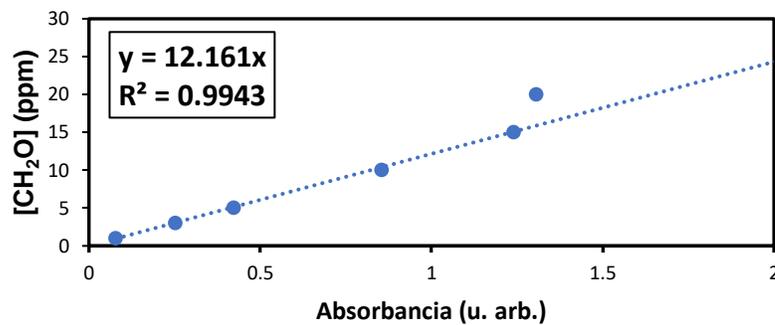
6.1. Anexo A

1. Curva de calibración de Azul de metileno.



6.2. Anexo B

Curva de calibración de formaldehído



REFERENCIAS

- [1] Suh, H. H., Bahadori, T., Vallarino, J., & Spengler, J. D. (2000). Criteria air pollutants and toxic air pollutants. *Environmental Health Perspectives*, 108(suppl 4), 625–633.
- [2] US EPA. (n.d.). Criteria Air Pollutants. Retrieved 2020, from: www.epa.gov/criteria-air-pollutants/naaqs-table.
- [3] Medio Ambiente y Recursos Naturales. (n.d.). ¿Qué es el carbono negro? Retrieved from <https://www.gob.mx/semarnat/articulos/que-es-el-carbono-negro-134747>
- [4] Ramanathan, V., Carmichael, G. Global and regional climate changes due to black carbon. *Nature Geosci* 1, 221–227 (2008)
- [5] C. d. a. e. e. á. m. d. Monterrey.. [En línea]. Available: <http://cienciauanl.uanl.mx/?p=5391>. [Último acceso: 2019].
- [6] IQAir AirVisual 2018 World Air Quality Report | IQAir. (2018). Retrieved from <https://www.iqair.com/blog/press-releases/IQAir-AirVisual-2018-World-Air-Quality-Report-Reveals-Worlds-Most-Polluted-Cities>
- [7] I. N. d. E. y. C. C. (INECC)., «Informe Nacional de Calidad del Aire 2017, México.,» Coordinación General de Contaminación y Salud Ambiental, Dirección de Investigación de Calidad del Aire y Contaminantes Climáticos. , Ciudad de México. , Diciembre 2018..
- [8] Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, «Informe Nacional de Calidad del Aire 2017, México.,» Coordinación General de Contaminación y Salud Ambiental, Ciudad de México, Diciembre 201.
- [9] G. S. Hikku, K. Jeyasubramanian, J. Jacobjose, P. Thiruramanathan, P. Veluswamy, and H. Ikeda, J. Colloid Interface Sci., vol. 531, pp. 628–641, 2018.
-
-

-
- [10] J. & H. G. W. Henry, «Ingeniería ambiental.,» Prentice Hall, México, 1999.
- [11] Lichtfouse, Eric, et al. Environmental Chemistry for a Sustainable World Volume 2: Remediation of Air and Water Pollution. Springer Netherlands, 2012.
- [12] A. L. da Silva, M. Dondi, and D. Hotza, *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 15, pp. 11986–11991, 2017.
- [13] H. Guo et al., *Chem. Eng. J.*, vol. 351, no. June, pp. 409–417, 2018.
- [14] G. S. Hikku, K. Jeyasubramanian, J. Jacobjose, P. Thiruramanathan, P. Veluswamy, and H. Ikeda, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 531, pp. 628–641, 2018.
- [15] Gourджи, S. (2018). Review of plants to mitigate particulate matter, ozone as well as nitrogen dioxide air pollutants and applicable recommendations for green roofs in Montreal, Quebec. *Environmental Pollution*, 241, 378–387.]
- [16] M. Ratova, J. Redfern, J. Verran, and P. J. Kelly, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 239, no. April, pp. 223–232, 2018.
- [17] C. Byrne, G. Subramanian, and S. C. Pillai, *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 3, pp. 3531–3555, 2018.
- [18] M. Pini, E. Cedillo González, P. Neri, C. Siligardi, and A. Ferrari, *Coatings*, vol. 7, no. 1, p. 8, 2017.
- [19] F. Pacheco-Torgal and S. Jalali, *Constr. Build. Mater.*, vol. 25, no. 2, pp. 582–590, 2011.
- [20] Lettieri, M., et al. “Building and Environment, vol. 147, 2019, pp. 506–516.
- [21] E. Sassoni, E. D’Amen, N. Roveri, G. W. Scherer, and E. Franzoni, *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 2, 2018.
- [22] Folli, Andrea, et al. *Cement and Concrete Research*, vol. 42, no. 3, 2012, pp. 539–548.
-

-
- [23] M. Luna, Juan J. Delgado, M. L. Almoraima Gil, M. J. Mosquera, *Nanomaterials* 8 (2018) 177-203.
- [24] Guo, M., Ling, T., & Poon, C. (2013). Nano-TiO₂-based architectural mortar for NO removal and bacteria inactivation: Influence of coating and weathering conditions. *Cement and Concrete Composites*, 36, 101-108.
- [25] Jalvo, B., Faraldos, M., Bahamonde, A., & Rosal, R. (2017). Antimicrobial and antibiofilm efficacy of self-cleaning surfaces functionalized by TiO₂ photocatalytic nanoparticles against *Staphylococcus aureus* and *Pseudomonas putida*. *Journal of Hazardous Materials*, 340, 160-170.
- [26] J. D. Cohen, G. A. S. Gallego, J. I. Tobón, *Coatings* 5 (2015) 465-476.
- [27] R. K. Nath, M. F. M. Zain, A. A. H. Kadhum, A. B. M. A. Kaish, *Constr. Build. Mater.* 54 (2014) 348-353
- [28] E. Luévano-Hipólito, A. Martínez-de la Cruz, Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers, *Mater. Chem. Phys.* 148 (2014) 208-213
- [29] Ratan, Jatinder Kumar, and Anil Saini. *Materials Letters*, vol. 244, 2019, pp. 178–181.
- [30] Atta-Ur-Rehman, Kim, J. H., Kim, H. G., Qudoos, A., & Ryou, J. (2019). *Construction and Building Materials*, 207, 640-650.
- [31] Pozo-Antonio, J.s., and A. Dionísio. *Journal of Cleaner Production*, vol. 161, 2017, pp. 850–859.
- [32] Ratan, J. K., & Saini, A. (2019). *Materials Letters*, 244, 178-181.
- [33] Calia, Angela, et al. *Journal of Cleaner Production*, vol. 165, 2017, pp. 1036–1047.
- [34] Andaloro, A., Mazzucchelli, E., Lucchini, A., & Pedferri, M. (2017). *Journal of Facade Design and Engineering*, 4(3-4), 115–129.
-

-
- [35] Guo, Ming-Zhi, et al. *Building and Environment*, vol. 94, 2015, pp. 395–402.
- [36] Atta-Ur-Rehman, et al. *Construction and Building Materials*, vol. 207, 2019, pp. 640–650.
- [37] Sikora, Pawel, et al. *Procedia Engineering*, vol. 108, 2015, pp. 146–153.
- [38] M. Z. a. L. E. Y. J. P. Krishnan, *Clean. Prod.*, vol. 183, p. 436–448, 2018.
- [39] Shen, Weiguo, et al. *Journal of Cleaner Production*, vol. 87, 2015, pp. 762–765.
- [40] Janus, Magdalena, et al. *Applied Surface Science*, vol. 330, 2015, pp. 200–206.
- [41] Krishnan, Padmaja, et al. *Construction and Building Materials*, vol. 44, 2013, pp. 309–316.
- [42] Luévano-Hipólito, E., et al. *Construction and Building Materials*, vol. 220, 2019, pp. 206–213.
- [43] Sikora, Pawel, et al. *Construction and Building Materials*, vol. 150, 2017, pp. 738–746.
- [44] Fan, Wenguang, et al. *Applied Energy*, Elsevier, 26 May 2018.
- [45] Folli, Andrea, et al. *Cement and Concrete Research*, vol. 42, no. 3, 2012, pp. 539–548.
- [46] Yang, Lu, et al. *Cement and Concrete Research*, vol. 116, 2019, pp. 57–64.
- [47] Laplaza, A., et al. *Construction and Building Materials*, vol. 144, 2017, pp. 300–310.
- [48] García, L.d., et al. *Construction and Building Materials*, vol. 162, 2018, pp. 9–19.
- [49] Luévano-Hipólito, E., and A. Martínez-De La Cruz. *Construction and Building Materials*, vol. 174, 2018, pp. 302–309.
- [50] Yang, Yu, et al. *Construction and Building Materials*, vol. 225, 2019, pp. 120–131.
- [51] Chen, Jun, et al. *Building and Environment*, vol. 46, no. 9, 2011, pp. 1827–1833.
- [52] Saeli, Manfredi, et al. *Journal of Cleaner Production*, vol. 193, 2018, pp. 115–127.
-

-
- [53] Smits, Marianne, et al. *Catalysis Today*, vol. 230, 2014, pp. 250–255.
- [54] Diamanti, Maria Vittoria, et al. *Construction and Building Materials*, vol. 96, 2015, pp. 270–278.
- [55] Pozo-Antonio, J.s., and A. Dionísio. *Journal of Cleaner Production*, vol. 161, 2017, pp. 850–859.
- [56] R. He, S. Cao, P. Zhou, and J. Yu, *Chinese J. Catal.*, vol. 35, no. 7, pp. 989–1007, 2014.
- [57] Diamanti, M.v., et al. *Construction and Building Materials*, vol. 46, 2013, pp. 167–174.
- [58] S. S. L. H. Y. B. L. a. R. X. S. Liu, *Ceram. Int.*, vol. 41, nº 9, p. 11719–11725, 2015.
- [59] J. Park, *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 51, pp. 27–43, 2017.
- [60] Sousa, Gregory, 11 July 2016, www.worldatlas.com/articles/top-bismuth-producing-countries-in-the-world.html.
- [61] J. Hou, C. Yang, Z. Wang, W. Zhou, S. Jiao, and H. Zhu, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 142–143, pp. 504–511, 2013.
- [62] Z. Ai, Y. Huang, S. Lee, and L. Zhang, *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 5, pp. 2044–2049, 2011.
- [63] S. Iyyapushpam, S. T. Nishanthi, and D. P. Padiyan, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 81, pp. 74–78, 2015.
- [64] K. K. Bera, R. Majumdar, M. Chakraborty, and S. K. Bhattacharya, *J. Hazard. Mater.*, vol. 352, no. December 2017, pp. 182–191, 2018.
- [65] Q. Huang, S. Zhang, C. Cai, and B. Zhou, *Mater. Lett.*, vol. 65, no. 6, pp. 988–990, 2011.
- [66] Y. Zhou et al., *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 188, pp. 1312–1318, 2013.
-

-
- [67] Moré, R., Olah, M., Balaghi, S. E., Jäker, P., Siol, S., Zhou, Y., & Patzke, G. R. (2017). *ACS Omega*, 2(11), 8213-8221.
- [68] Luévano-Hipólito, E., Torres-Martínez, L. M., Triana, C., & Lee, S. (2019). *Thin Solid Films*, 677, 83-89.
- [69] Ao, Y., Xu, L., Wang, P., Wang, C., Hou, J., & Qian, J. (2015). *Dalton Transactions*, 44(25), 11321-11330.
- [70] Chen, L., He, J., Liu, Y., Chen, P., Au, C., & Yin, S. (2016). *Chinese Journal of Catalysis*, 37(6), 780-791.
- [71] Lu, Yanfeng, et al. *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 231, 2018, pp. 357–367.
- [72] Huang, Y., Wang, W., Zhang, Q., Cao, J.-J., Huang, R.-J., Ho, W., & Lee, S. C. (2016). *Scientific Reports*, 6(1).
- [73] Chen, Meijuan, et al. *Chemical Engineering Journal*, vol. 334, 2018, pp. 453–461.
- [74] Wang, Peifang, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 495, 2017, pp. 122–129.
- [75] Wang, Qi, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 547, 2019, pp. 1–13.
- [76] Cai, G., Xu, L., Wei, B., Che, J., Gao, H., & Sun, W. (2014). *Materials Letters*, 120, 1–4.
- [77] Zhu, G., Liu, Y., Hojamberdiev, M., Han, J., Rodríguez, J., Bilmes, S. A., & Liu, P. (2015). *New Journal of Chemistry*, 39(12), 9557–9568.
- [78] Y. Huang et al., *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 185, pp. 68–76, 2016.
- [79] G. Zhu et al., *New J. Chem.*, vol. 39, no. 12, pp. 9557–9568, 2015.
- [80] García, L.d., et al. *Construction and Building Materials*, vol. 162, 2018, pp. 9–19.,
- [81] Werle, A.p., et al. *Energy and Buildings*, vol. 114, 2016, pp. 200–205.,
-

-
- [82] Secretaría de medio ambiente y recursos naturales (216). Guía para la elaboración COA, industria de cemento, cal y yeso, pp. 134-140.
- [83] S. C. P. Z. a. J. Y. R. He, «,» Chinese J. Catal., vol. 35, nº 7, p. 989–1007, 2014.
- [84] K. K. H.A. Abdel-Gawwad, Const. and Build. Mat., vol. 189, p. 745–750, 2018.
- [85] Kang, S.-H., Jeong, Y., Kim, M. O., & Moon, J. (2019). Pozzolanic reaction on alkali-activated Class F fly ash for ambient condition curable structural materials. *Construction and Building Materials*, 218, 235–244.
- [86] F. Blanco, M. P. Garcia, J. Ayala, G. Mayoral, and M. A. Garcia, Fuel, vol. 85, no. 14–15, pp. 2018–2026, 2006.
- [87] Xiao Yu Zhuang, et al., Journal of Cleaner Production. Vol. 125, (2016), pg. 253-267.
- [88] Astm, “Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use,” Annu. B. ASTM Stand., no. C, pp. 3–6, 2010.
- [89] Yichao Wang, Linhuo Wei, Jingtao Yu, Kequan Yu. (2019) Cement and concrete Composites. Vol. 97, 248-258.
- [90] Li, Zongjin & Chau, C.K.. (2007). Cement and Concrete Research. Vol.37, 866-870.
- [91] Karim, M. R., Zain, M. F. M., Jamil, M., & Lai, F. C. (2015). Development of a Zero-Cement Binder Using Slag, Fly Ash, and Rice Husk Ash with Chemical Activator. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015, 1–14.)
- [92] Cretescu, I., Harja, M., Teodosiu, C., Isopescu, D. N., Chok, M. F., Sluser, B. M., & Salleh, M. A. M. (2018). Synthesis and characterisation of a binder cement replacement based on alkali activation of fly ash waste. *Process Safety and Environmental Protection*, 119, 23–35.)
-

-
-
- [93] Smith, Stacey J., et al. "Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles via a Robust 'Solvent-Deficient' Method." *Nanoscale*, vol. 7, no. 1, 2015, pp. 144–156.
- [94] Skoog, D. A., Holler, F. J., Crouch, S. R., González, S. C., & Anzures, M. B. (2018). *Principios de análisis instrumental*. México: Cengage Learning. Pp. 309-322.
- [95] Skoog, D. A., Holler, F. J., Crouch, S. R., González, S. C., & Anzures, M. B. (2018). *Principios de análisis instrumental*. México: Cengage Learning. Pp. 608-612.
- [96] Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. H., Pernicone, N., Ramsay, J. D, Unger, K. K. (1994). *Recommendations for the characterization of porous solids. Pure and Appl. Chem. Vol. 66, No.8, pp. 1739-1758.*
- [97] *Revista de Investigación Agraria y Ambiental – Volumen 4 Número 2 – julio-diciembre de 2013 – ISSN 2145-6097*
- [98] William Jeremias dos Santos, *Scientia Plena* 5, 064402, 2009
- [99] AIP Conference Proceedings 2104, 020027 (2019)
- [100] Yichao Wang, Linhuo Wei, Jingtao Yu, Kequan Yu. (2019) *Cement and concrete Composites*. Vol. 97, 248-258.
- [101] Li, Zongjin & Chau, C.K.. (2007). *Cement and Concrete Research*. Vol.37, 866-870.
- [102] Nunzio Russo. *Catal. Today.*, (2019). Vol. 321-322. Pp. 135-145.
- [103] E. Luévano-Hipólito, L.M. Torres-Martínez, C. Triana , S.W. Lee. (2019). *Thin Solid Films* 677, pp. 83–89
- [104] ASTM C618-19, Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019.
-
-

-
-
- [105] Luo, Y., Wu, Y., Ma, S., Zheng, S., & Chu, P. K. (2019). An eco-friendly and cleaner process for preparing architectural ceramics from coal fly ash: Pre-activation of coal fly ash by a mechanochemical method. *Journal of Cleaner Production*, 214, 419-428.
- [106] Grieken, R. V., Marugán, J., Pablos, C., Furones, L., & López, A. (2010). *Applied Catalysis B: Environmental*, 100(1-2), 212-220.