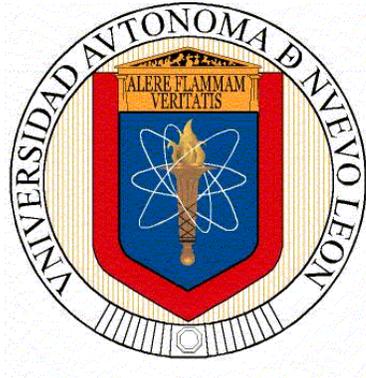


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**  
**SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**PURIFICACIÓN DE AIRE MEDIANTE OXIDACIÓN  
FOTOCATALÍTICA DE GASES CONTAMINANTES NO<sub>x</sub>:  
ESTUDIO DE LOS FOTOCATALIZADORES TiO<sub>2</sub> Y ZnO**

**PRESENTA:**

**M.C. EDITH LUÉVANO HIPÓLITO**

**TESIS**

**EN OPCIÓN PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE  
MATERIALES**

**CD. UNIVERSITARIA, SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, N. L., JULIO 2015**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**  
**SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**PURIFICACIÓN DE AIRE MEDIANTE OXIDACIÓN  
FOTOCATALÍTICA DE GASES CONTAMINANTES NO<sub>x</sub>:  
ESTUDIO DE LOS FOTOCATALIZADORES TiO<sub>2</sub> Y ZnO**

**PRESENTA:**

**M.C. EDITH LUÉVANO HIPÓLITO**

**TESIS**

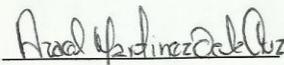
**EN OPCIÓN PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE  
MATERIALES**

**CD. UNIVERSITARIA, SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, N. L., JULIO 2015**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**  
**SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

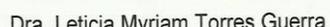
Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis "Purificación de aire mediante oxidación fotocatalítica de gases contaminantes NO<sub>x</sub>: estudio de los fotocatalizadores TiO<sub>2</sub> y ZnO", realizada por la alumna M.C. EDITH LUÉVANO HIPÓLITO, matrícula 1262107, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

**El Comité de Tesis**



Dr. Azael Martínez de la Cruz

Director de Tesis

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Antonio Francisco García Loera  
Revisor  
\_\_\_\_\_  
Dr. Enrique Manuel López Cuellar  
Revisor  
\_\_\_\_\_  
Dra. Leticia Myriam Torres Guerra  
Revisor  
\_\_\_\_\_  
Dr. Daniel Sánchez Martínez  
Revisor

Vo. Bo.

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Simón Martínez Martínez  
Subdirector de Estudios de Posgrado

Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, N. L. Julio 2015

# AGRADECIMIENTOS

A **DIOS** por haberme permitido realizar este trabajo.

Al **Dr. Azael Martínez de la Cruz** por sus valiosas enseñanzas y por brindarme su apoyo durante este trabajo.

Al **Dr. Enrique López Cuellar** y **M.C. Osvaldo Lomas** por su ayuda en la parte de caracterización morfológica de este trabajo.

A la **Dra. Beatriz López, Rafael Colas** y **Suriel Cantú** por su valiosa ayuda en el desarrollo del programa de adquisición de datos.

Al **Departamento de Ecomateriales y Energía** de la Facultad de Ingeniería Civil (U.A.N.L.) por su ayuda en la caracterización estructural de las muestras.

Al **Dr. H. J. H. Brouwers** por darme la oportunidad de integrarme en su grupo de trabajo en la Universidad Tecnológica de Eindhoven.

Al **Dr. Qingliang Yu** por su valioso tiempo invertido en enseñarme sobre la eliminación de gases  $\text{NO}_x$ .

A **Diana Hernández** por su amistad y por sus valiosos consejos.

A **Cecilia Sánchez** y **Luis García** por su amistad.

A todos los que de alguna u otra forma me apoyaron, gracias por haber sido parte de este proyecto.

“Lo que sabemos es una gota de agua;  
lo que ignoramos es el océano.”

**Isaac Newton**

“Tan pronto como salí del pesado aire de Roma, del hedor de sus  
chimeneas, de los pestilentes vapores de los vertidos y del hollín,  
sentí una alteración en mi interior”.

**Lucio Anneo Séneca**

# DEDICATORIA

A **Luna González Luévano** por ser la luz que ilumina mis días y por su amor.

A **Guillermo González Campos** por el apoyo y amor que me brindó durante  
este proceso.

A **Bertha Alicia Hipólito Sánchez** por su ejemplo de perseverancia y  
responsabilidad a lo largo de mi vida.

A mi **familia** por estar a mi lado.

---

# CONTENIDO

<b>Resumen</b>	1
<b>Capítulo 1. Introducción.</b>	3
<b>1.1. Antecedentes</b>	3
<b>1.2. Contaminación del aire</b>	4
<b>1.3. Óxidos de nitrógeno</b>	8
<b>1.4. Efecto de gases NO<sub>x</sub> sobre la salud humana</b>	10
<b>1.5. Impacto ambiental de gases NO<sub>x</sub></b>	12
<b>1.6. Monitoreo atmosférico de gases NO<sub>x</sub></b>	14
<b>1.7. Métodos de eliminación de gases NO<sub>x</sub></b>	18
<b>1.8. Fotocatálisis heterogénea para la eliminación de gases NO<sub>x</sub></b>	20
<b>1.9. TiO<sub>2</sub> como fotocatalizador</b>	30
1.9.1. Síntesis de TiO <sub>2</sub>	33
<b>1.10. ZnO como fotocatalizador</b>	35
1.10.1. Síntesis de ZnO	36
<b>1.11. Alcance y originalidad de la investigación</b>	37
<b>1.12. Hipótesis</b>	39
<b>1.13. Objetivos</b>	39
1.13.1. Objetivo general	39
1.13.2. Objetivos particulares	39
<b>Capítulo 2. Experimentación.</b>	41
<b>2.1. Purificación de aire mediante fotocatalisis heterogénea</b>	41
2.1.1. Reactor fotocatalítico	42
2.1.2. Fuente de radiación	48
2.1.3. Sistema de medición de gases NO <sub>x</sub>	50

2.1.4. Medidores de flujo volumétrico	53
2.1.5. Humidificador	54
2.1.6. Válvulas	54
2.1.7. Adquisición de datos	55
2.1.8. Deposición del fotocatalizador en sustrato	56
2.1.9. Procedimiento de medición	56
2.1.10. Identificación de los productos de reacción	58
<b>2.2. Síntesis de óxidos semiconductores</b>	<b>61</b>
2.2.1. Síntesis de $\text{TiO}_2$	61
2.2.2. Síntesis de $\text{ZnO}$	64
<b>2.3. Caracterización de los óxidos semiconductores</b>	<b>67</b>
2.3.1. Difracción de rayos-X en polvo	67
2.3.2. Espectroscopía de reflectancia difusa	68
2.3.3. Determinación del valor de área superficial	69
2.3.4. Microscopía electrónica de barrido	69
2.3.5. Microscopía electrónica de transmisión	70
<b>Capítulo 3. Resultados y discusión. <math>\text{TiO}_2</math>.</b>	<b>71</b>
3.1 Síntesis de $\text{TiO}_2$	71
<b>3.2 Caracterización</b>	<b>74</b>
3.2.1. Difracción de rayos-X en polvo	74
3.2.2. Espectroscopía de reflectancia difusa	76
3.2.3. Determinación del valor de área superficial BET	80
3.2.4. Microscopía electrónica de barrido	84
3.2.5. Microscopía electrónica de transmisión	90
<b>3.3. Purificación de aire mediante fotocátalisis heterogénea</b>	<b>95</b>
<b>3.4. Análisis del diseño de experimentos</b>	<b>99</b>
<b>3.5 Purificación de aire utilizando <math>\text{TiO}_2</math> E-16 como fotocatalizador bajo diferentes condiciones de operación</b>	<b>105</b>
3.5.1. Efecto de la masa de fotocatalizador en la conversión de $\text{NO}$	105
3.5.2. Evaluación de las constantes de velocidad y adsorción	108

3.5.3. Efecto de la irradiancia en las constantes de velocidad y adsorción	112
3.5.4. Efecto de la humedad relativa en las constantes de velocidad y adsorción	118
<b>3.6. Análisis de productos de reacción</b>	<b>122</b>
<b>3.7. Mecanismo de reacción</b>	<b>126</b>
<b>Capítulo 4. Resultados y discusión. ZnO.</b>	<b>128</b>
<b>4.1. Síntesis de ZnO</b>	<b>128</b>
<b>4.2. Caracterización</b>	<b>129</b>
4.2.1. Difracción de rayos-X en polvo	129
4.2.2. Espectroscopía de reflectancia difusa	131
4.2.3. Determinación del valor de área superficial BET	133
4.2.4. Microscopía electrónica de barrido	135
4.2.5. Microscopía electrónica de transmisión	140
<b>4.3. Purificación de aire mediante fotocatalisis heterogénea</b>	<b>143</b>
<b>4.4. Análisis del diseño de experimentos</b>	<b>146</b>
<b>4.5. Purificación de aire utilizando ZnO E-9 como fotocatalizador bajo diferentes condiciones de operación</b>	<b>151</b>
4.5.1. Efecto de la masa de fotocatalizador en la conversión de NO	151
4.5.2. Evaluación de las constantes de velocidad y de adsorción	152
4.5.3. Efecto de la irradiancia en las constantes de velocidad y de adsorción	155
4.5.4. Efecto de la humedad relativa en las constantes de velocidad y de adsorción	159
<b>4.6. Análisis de productos de reacción</b>	<b>163</b>
<b>Capítulo 5. Aplicación.</b>	<b>167</b>
<b>5.1. Introducción</b>	<b>167</b>
<b>5.2. Aplicación de TiO<sub>2</sub> E-16</b>	<b>171</b>
5.2.1. Impermeabilizantes	171

5.2.2. Impermeabilizante acrílico TiO <sub>2</sub> E-16	173
5.2.3. Acondicionamiento de la película iNOxE16	174
5.2.4. Propiedades ópticas de iNOxE16	176
5.2.5. Análisis de la morfología de iNOxE16	177
5.2.6. Propiedades reológicas de iNOxE16	186
5.2.7. Propiedades fotocatalíticas de iNOxE16	190
<b>Capítulo 6. Fotocatalizadores activos al visible.</b>	<b>196</b>
<b>Capítulo 7. Conclusiones.</b>	<b>197</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>199</b>
<b>Índice de Figuras</b>	<b>209</b>
<b>Índice de Tablas</b>	<b>216</b>
<b>Apéndice A. Producción científica.</b>	<b>218</b>

## RESUMEN

Los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) son gases contaminantes que afectan al medio ambiente al ser responsables de la formación de smog fotoquímico, lluvia ácida, ozono troposférico, reducción de la capa de ozono, además de participar en el efecto invernadero en la forma de  $\text{N}_2\text{O}$ . Adicionalmente, la exposición a estos gases provoca daños a la salud de los seres humanos. Una propuesta tecnológica para abordar esta problemática ambiental es su eliminación mediante un proceso fotooxidativo, lo cual requiere del empleo de óxidos semiconductores con alta actividad fotocatalítica.

En el presente trabajo de investigación se valoró el alcance de la tecnología de fotocatalisis heterogénea para la purificación de aire por eliminación de gases tipo  $\text{NO}_x$ . Para este propósito, en una primera parte del trabajo se construyó un reactor fotocatalítico de acuerdo a la norma internacional ISO 22197-1 con el fin de realizar las pruebas fotocatalíticas en condiciones estándar a las establecidas por la regulación internacional y dar así consistencia a los resultados obtenidos.

La segunda parte del trabajo consistió en la síntesis y caracterización de los óxidos semiconductores  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  por el método sol-gel para lo cual en cada caso se aplicó un diseño de experimentos con el fin de encontrar las condiciones experimentales que permitieran la obtención del mejor fotocatalizador de cada sistema en base a sus propiedades fisicoquímicas. La actividad fotocatalítica de las muestras de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  se determinó en la reacción de fotooxidación de óxido nítrico ( $\text{NO}$ ) en aire bajo radiación UV. Los

mejores fotocatalizadores fueron seleccionados para pruebas de desempeño variando las condiciones experimentales de la reacción fotocatalítica como el caudal volumétrico que entró al reactor, la irradiancia y la cantidad de humedad presente en el medio de reacción, evaluando además el efecto de diversas variables experimentales de la reacción fotocatalítica en sus respectivos valores. Asimismo, el seguimiento de los productos de reacción confirmó la presencia iones nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) como producto mayoritario de la fotooxidación de NO, lo que dota al proceso de eliminación de NO de un carácter sustentable.

En una tercera parte del trabajo se probó la actividad fotocatalítica del fotocatalizador  $\text{TiO}_2$  cuando fue incorporado en un prototipo de material de construcción. El desempeño fue probado bajo condiciones simuladas y reales de exposición a la intemperie. Los resultados obtenidos indicaron la potencial aplicación de los materiales para el desarrollo comercial de productos fotocatalíticos.

En la parte final del trabajo se presentan resultados obtenidos con óxidos semiconductores alternos a los convencionales como  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  y  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  cuyo principal propósito fue el de desarrollar fotocatalizadores cuya activación fuera mediante absorción en la porción visible del espectro solar.

# CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. Antecedentes

La Revolución Industrial marcó un punto de inflexión importante en la relación de los seres humanos con el medio ambiente. Desde su comienzo a mediados del siglo XVIII, reemplazó el trabajo manual por máquinas que funcionaban al transformar la energía química contenida en combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural) en energía mecánica. Lo anterior trajo consigo un incremento en la capacidad de producción, afectando las necesidades humanas básicas, como la producción de alimentos, medicinas, vestido y el desarrollo de viviendas. El inicio de la Revolución Industrial incrementó a su vez el nivel de vida de la población mundial dando lugar a una explosión demográfica. Hoy en día, la Organización de las Naciones Unidas (ONU) reporta una cifra de 7.2 billones para la población mundial y estima que para el año 2050 la cifra sea de 9.6 billones [1]. Este crecimiento creará una mayor demanda en la producción de bienes y servicios, especialmente en los países en vías de desarrollo, de acuerdo con el previsible incremento de su población.

La producción industrial y la sociedad en general se desarrollaron sin tomar demasiado en cuenta las posibles consecuencias ambientales que pudieran traer consigo. La primera conferencia sobre los problemas ambientales ocasionados desde la Revolución Industrial se realizó en Estocolmo, Suecia del 5 al 16 de Junio de 1972, dando como resultado la creación del programa de las Naciones Unidas para el medio ambiente

(PNUMA). Después de esta fecha, la conciencia pública sobre temas ambientales creció como consecuencia de la aparición de problemas cada vez más notorios tales como calentamiento global, especies en peligro de extinción, desertificación, escasez de agua, lluvia ácida, smog y agotamiento de la capa de ozono [2]. Por tal motivo, organizaciones gubernamentales han establecido regulaciones cada vez más estrictas para el control de contaminantes que son emitidos por actividades relacionadas con el desarrollo industrial. El presente trabajo de investigación pretende aportar soluciones tecnológicas al tema de la contaminación del medio ambiente, en particular, en el tema de la contaminación del aire.

## 1.2. Contaminación del aire

En su forma natural el aire está compuesto de oxígeno ( $O_2$ , 20.946% v/v), nitrógeno ( $N_2$ , 78.084% v/v), argón (Ar, 0.934% v/v) y otros gases en menor proporción tal y como se especifica en la Tabla 1.1 [3]. Fuera del rango especificado, se dice que el aire está contaminado. En este sentido es conveniente definir la contaminación del aire como la introducción de sustancias químicas, material particulado o desechos biológicos, que pueden tener efectos adversos en la salud de los seres vivos y el ambiente que los rodea [4].

Diversos contaminantes del aire atmosférico provienen de procesos biológicos y fenómenos naturales. La erupción de un volcán, por ejemplo, emite a la atmósfera una gran cantidad de contaminantes de distinta naturaleza, sin embargo los vientos y la lluvia favorecen la dispersión de estos de tal forma que dichos contaminantes no se concentran en un sólo espacio. No obstante, la mayor parte de la contaminación proviene de actividades relacionadas con la

actividad humana (antropogénica) y es precisamente ésta la que tiene un mayor impacto en el medio ambiente.

**Tabla 1.1. Composición química de aire seco no contaminado.**

Compuesto	Fórmula química	Cantidad
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	78.084% v/v
Oxígeno	O <sub>2</sub>	20.946% v/v
Argón	Ar	0.934% v/v
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	360 ppm <sup>1</sup>
Neón	Ne	18.18 ppm
Helio	He	5.24 ppm
Metano	CH <sub>4</sub>	1.6 ppm
Kriptón	Kr	1.14 ppm
Hidrógeno	H <sub>2</sub>	0.5 ppm
Óxido nitroso	N <sub>2</sub> O	0.3 ppm
Xenón	Xe	0.087 ppm

<sup>1</sup> 1 ppm es equivalente a 1 cm<sup>3</sup> del gas en 1 m<sup>3</sup> de aire.

Con el objetivo de regular la contaminación del aire, la Agencia de Protección al Medio Ambiente de los Estados Unidos de Norteamérica (EPA, por sus siglas en inglés) emitió en 1963 la ley de aire limpio (Clean Air Act). Desde su inicio, se definieron seis contaminantes que la Agencia consideró como contaminantes criterio debido a su efecto nocivo en la salud de los seres vivos y el medio ambiente. Actualmente, el término contaminante criterio ha sido adoptado en México y otros países. La última modificación a la ley de aire limpio realizada en el año 1990 en Estados Unidos de Norteamérica identificó dos tipos de estándares de calidad de aire; primarios y secundarios. Los estándares primarios protegen la salud pública de las personas sanas y las más

susceptibles de contraer enfermedades como los niños, ancianos y asmáticos. Los estándares secundarios proporcionan una protección del bienestar público en general, incluida la visibilidad, daño a la flora y fauna, así como a los edificios. En esta última modificación se establecieron valores límite de concentración permisibles referidos a un tiempo promedio de exposición para los contaminantes criterio, los cuales se especifican en la Tabla 1.2. Asimismo, la Organización Mundial de la Salud (OMS) publicó por primera vez en 1987 una guía de calidad del aire con el objetivo de orientar sobre la manera de reducir los efectos de la contaminación del aire en la salud de los seres humanos. Por otra parte, cada país establece normas de calidad de aire para proteger la salud pública de sus ciudadanos. A modo de ejemplo, México establece en su NOM-023-SSA1-1993 que la concentración de NO<sub>2</sub> no debe rebasar 0.21 ppm en una hora (exposición aguda) y 0.053 ppm promedio al año (exposición crónica) en el aire ambiente como método de protección a la salud de la población susceptible.

Los valores límite de contaminantes criterio descritos en la Tabla 1.2 se basan en un conjunto de pruebas científicas relativas a la contaminación del aire y sus consecuencias para la salud. Cabe destacar que los resultados obtenidos con el material particulado y ozono (O<sub>3</sub>) indican que hay riesgo en la salud pública con las concentraciones que actualmente se reportan en países desarrollados. Además, es importante considerar que los valores límite recomendados no pueden proteger plenamente la salud humana, debido a que no se han identificado los umbrales por debajo de los cuales no se producen efectos adversos. A medida que ha aumentado el conocimiento de la complejidad de la mezcla de contaminantes en el aire se ha puesto cada vez más de manifiesto la importancia en el control aislado de contaminantes y el efecto que puede tener su presencia cuando están acompañados de otros contaminantes. Por ejemplo, el dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) es un producto derivado de los procesos de combustión y suele encontrarse en la atmósfera

Íntimamente asociado con otros contaminantes primarios, como las partículas ultrafinas. Es de por sí tóxico y también es precursor del O<sub>3</sub>, con el que coexiste junto con otros oxidantes generados en procesos fotoquímicos. Las concentraciones de NO<sub>2</sub> muestran una fuerte correlación con otros contaminantes tóxicos y, dado que es más fácil de medir, a menudo se utiliza como indicador para evaluar la calidad del aire.

**Tabla 1.2. Contaminantes criterio definidos por la EPA y OMS [5,6].**

Contaminante	Fórmula química	Tipo de contaminante	Tiempo de exposición	Valor límite EPA (ppm)	Valor límite OMS (ppm)
Monóxido de carbono	CO	Primario	8 h	9.00	8.75
			1 h	35.00	26.24
Plomo	Pb	Primario y Secundario	3 meses	1.77x10 <sup>-5</sup>	5.95 x10 <sup>-5</sup>
Ozono	O <sub>3</sub>	Primario y Secundario	8 h	0.075	0.051
Material particulado	PM <sub>2.5</sub>	Primario	Anual	12 µg·m <sup>-3</sup>	10 µg·m <sup>-3</sup>
		Secundario	Anual	15 µg·m <sup>-3</sup>	-
		Primario y Secundario	24 h	35 µg·m <sup>-3</sup>	25 µg·m <sup>-3</sup>
	PM <sub>10</sub>	Primario y Secundario	24 h	150 µg·m <sup>-3</sup>	50 µg·m <sup>-3</sup>
Dióxido de azufre	SO <sub>2</sub>	Primario	1 h	0.075	0.0076 <sup>1</sup>
		Secundario	3 h	0.50	0.1912 <sup>2</sup>
Dióxido de nitrógeno	NO <sub>2</sub>	Primario	1 h	0.10	0.10
		Primario y Secundario	3 h	0.053	0.021 <sup>3</sup>

<sup>1</sup>Media de 24 h, <sup>2</sup>Media de 10 min y <sup>3</sup>Media anual.

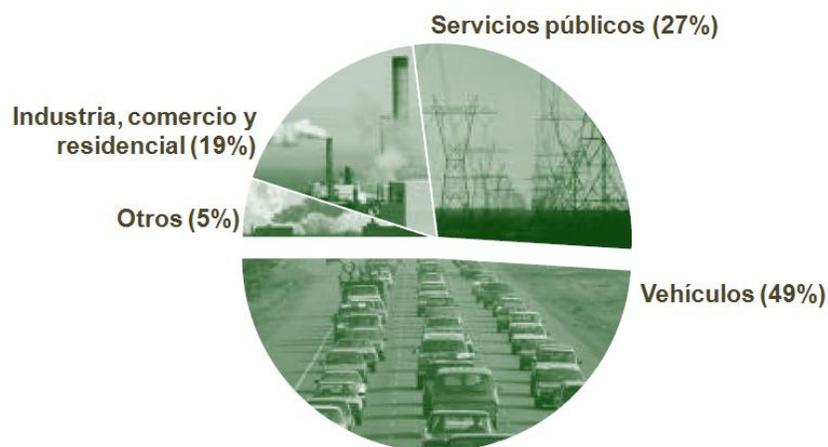
### 1.3. Óxidos de nitrógeno

Los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) son un grupo de gases altamente reactivos que contienen  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$  en diferentes proporciones, para formar compuestos con estequiometría  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}$ . La combinación de nitrógeno y oxígeno igualmente puede producir una serie de compuestos líquidos como  $\text{N}_2\text{O}_3$  y  $\text{N}_2\text{O}_4$ , así como sólidos como el caso de  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Las principales propiedades de estos compuestos son resumidas en la Tabla 1.3. Pese a la variedad de compuestos formados por la combinación de  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ , genéricamente el término  $\text{NO}_x$  es utilizado para referirse principalmente a  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$ , siendo estos últimos los que están sujetos a regulaciones ambientales cada vez más estrictas.

**Tabla 1.3. Propiedades físicas de compuestos formados por combinación de  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ .**

Fórmula química	Color	Solubilidad en agua ( $\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	Estado de agregación (a $25^\circ\text{C}$ )	Densidad ( $\text{Kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , a $25^\circ\text{C}$ )	Otras propiedades
$\text{NO}$	Incoloro	0.032	Gas	3.03	Gas tóxico e inodoro
$\text{NO}_2$	Marrón	213	Gas	3.40	Gas tóxico
$\text{N}_2\text{O}$	Incoloro	0.111	Gas	2.98	Ligeramente tóxico
$\text{N}_2\text{O}_3$	Negro	500	Líquido	1400( $2^\circ\text{C}$ )	Inestable en fase líquida
$\text{N}_2\text{O}_4$	Transparente	213	Líquido	1447.58	Diamagnético
$\text{N}_2\text{O}_5$	Blanco	500	Sólido	2050( $15^\circ\text{C}$ )	Altamente reactivo

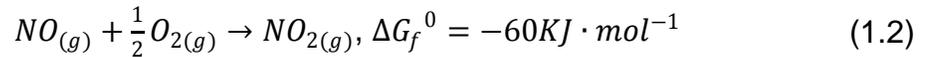
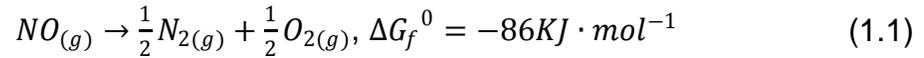
Los óxidos de nitrógeno presentes en la atmósfera tienen un origen principalmente antropogénico, generándose en procesos de combustión a altas temperaturas mediante la oxidación del nitrógeno del aire o de algún hidrocarburo nitrogenado presente en la gasolina. Adicionalmente, los  $\text{NO}_x$  pueden originarse en procesos naturales por medio de incendios forestales, erupciones volcánicas, metabolismo microbiano y la descarga de rayos en tormentas eléctricas, aunque las emisiones debidas a fuentes naturales no superan el 5% del total de las emisiones generadas. La principal fuente de estos contaminantes son los vehículos, los cuales contribuyen con un 49% del total de las emisiones de  $\text{NO}_x$  (véase Figura 1.1).



**Figura 1.1. Fuentes antropogénicas de emisiones de óxidos de nitrógeno [7].**

Independiente de la fuente de generación de  $\text{NO}_x$ , el óxido nítrico ( $\text{NO}$ ) es el gas que se genera en mayor proporción (<95%). La descomposición de  $\text{NO}$  es un proceso termodinámicamente favorable (ecuación 1.1), sin embargo esta reacción es inhibida debido a su alta energía de activación de  $365 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Por lo anterior, comúnmente se emplea un catalizador para llevar a cabo la

reacción mediante un mecanismo de reacción diferente [8]. Por otro lado, la oxidación de NO es un proceso termodinámicamente favorecido que se lleva a cabo en condiciones ambientales (ecuación 1.2).



#### 1.4. Efecto de gases NO<sub>x</sub> sobre la salud humana

Los óxidos de nitrógeno causan una amplia variedad de efectos negativos en la salud de los seres vivos y el medio ambiente donde están presentes a ciertos niveles de concentración. El riesgo implícito por el contacto de los seres vivos con gases tipo NO<sub>x</sub> ocurre por medio de inhalación. Con frecuencia se produce una irritación en el tracto respiratorio superior, debido a que el gas inhalado entra en solución hasta que alcanza los espacios alveolares del pulmón. Dependiendo de la concentración y tiempo de exposición, se pueden desarrollar diferentes reacciones que pueden variar desde una irritación en la mucosa hasta una neumonitis química, edema pulmonar agudo, o incluso la muerte. Existe un periodo latente de 3 a 30 horas desde el tiempo de la exposición inicial a la aparición de algún síntoma pulmonar.

La exposición crónica a niveles relativamente bajos de NO<sub>2</sub> (<20 ppm) puede resultar en irritaciones leves de los ojos, nariz, garganta e irritación pulmonar continua, especialmente en el tejido alveolar. Además se ha asociado al NO<sub>2</sub> con un incremento en los síntomas de personas asmáticas, especialmente en niños menores de 14 años [9]. En términos generales, los NO<sub>x</sub> vuelven vulnerables a las vías respiratorias presentando una resistencia

menor a infecciones como la influenza. La Tabla 1.4 resume los signos y síntomas causados por la inhalación de NO<sub>x</sub> considerando diferentes tipos de exposición.

**Tabla 1.4. Signos y síntomas del efecto de gases NO<sub>x</sub> sobre la salud.**

Descripción	Signo/Síntoma
Local <sup>1</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Irritación de los ojos.</li> <li>* Irritación de las membranas mucosas del tracto superior respiratorio.</li> <li>* Decoloración café-amarillenta de los dientes.</li> </ul>
Sistémica <sup>2</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Irritación pulmonar severa. Edema pulmonar.</li> <li>* Daño bronquial. Obstrucción del tracto respiratorio.</li> <li>* Metahemoglobinemia.</li> </ul>
Exposición aguda <sup>3</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Malestar, indisposición e inquietud.</li> <li>* Piel azulada o grisácea. Cianosis.</li> <li>* Tos y tos con sangre (hemoptisis).</li> <li>* Hiperventilación.</li> <li>* Dificultad para respirar. Disnea.</li> <li>* Dolor de cabeza.</li> <li>* Náusea y vómito.</li> </ul>
Exposición crónica <sup>4</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>* Disfunción pulmonar.</li> <li>* Saturación de O<sub>2</sub> baja.</li> <li>* Estertores húmedos.</li> <li>* Sibilancias.</li> <li>* Tos con moco y pus.</li> </ul>

<sup>1</sup>La toxicidad ocurre en el primer lugar de contacto, <sup>2</sup>Absorción del gas hacia el interior del cuerpo humano, <sup>3</sup>Contacto durante 24 h y <sup>4</sup>Contacto del gas con el cuerpo humano durante un largo tiempo, habitualmente años.

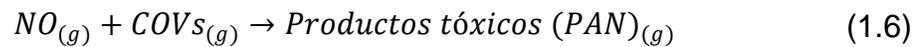
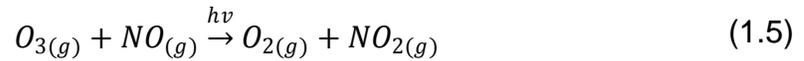
### 1.5. Impacto ambiental de gases $\text{NO}_x$

Los óxidos de nitrógeno tienen diversos efectos negativos en el medio ambiente. Uno de los principales problemas que provocan es la formación del ozono troposférico. El mecanismo que inicia la formación del ozono en la troposfera es la absorción de energía por parte de la molécula de  $\text{NO}_2$ , lo que ocasiona su rompimiento a  $\text{NO}$  y oxígeno atómico. Este último es muy reactivo e inestable y reacciona inmediatamente con oxígeno molecular para formar ozono (ecuaciones 1.3 y 1.4). Una vez formado en la troposfera, el  $\text{O}_3$  se introduce por las vías respiratorias de los seres vivos y debido a su naturaleza oxidante provoca la irritación de mucosas y tejidos pulmonares. Además, el ozono es altamente perjudicial para las plantas ya que afecta su pared celular disminuyendo notablemente la actividad fotosintética que permite la conversión de  $\text{CO}_2$  a  $\text{O}_2$ .

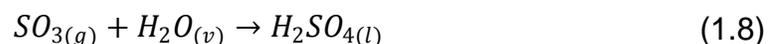
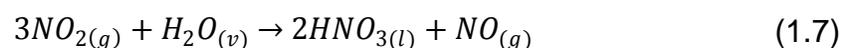


Otro efecto notable de los  $\text{NO}_x$  sobre el medio ambiente es la formación del smog fotoquímico en ciudades con alta densidad de población. En ausencia de compuestos orgánicos volátiles (COVs) en la atmósfera, el ozono producido por la ecuación 1.4 oxida al  $\text{NO}$  de la etapa anterior (ecuación 1.5). No obstante, los COVs están constantemente presentes en la atmósfera debido a que son producto de una combustión incompleta. Asimismo, los COVs son liberados por disolventes, pinturas, muebles, entre otros. Así, el  $\text{NO}$  generado (ecuación 1.3) reacciona con los COVs provenientes de diferentes fuentes para generar productos tóxicos como el peroxiacetilnitrato (PAN) (ecuación 1.6), que es un componente del smog fotoquímico [10]. De esta forma el óxido nítrico no

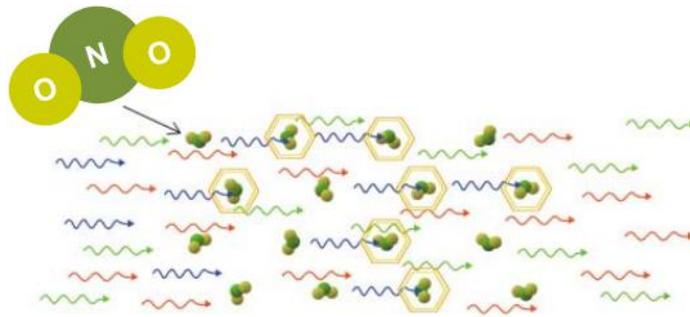
está disponible para reaccionar con  $O_3$ , lo que conlleva además a un aumento en la concentración de ozono en la troposfera.



Más allá de la toxicidad de los gases  $NO_x$  por encima de ciertos niveles de concentración, la combinación de estos con otros compuestos ocasiona problemas importantes. Además de la interacción con los COVs (ecuación 1.6), los  $NO_x$  reaccionan en la atmósfera al igual que los óxidos de azufre ( $SO_x$ ,  $x=1, 2$ ) para la formación de lluvia ácida. La lluvia ácida ( $pH < 5$ ) se genera cuando los gases  $NO_x$  y  $SO_x$  presentes en la atmósfera reaccionan con moléculas de agua presentes en el aire dando lugar a la formación de ácido nítrico ( $HNO_3$ ) y ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), respectivamente (ecuaciones 1.7 y 1.8) [11]. Una vez que ocurre la precipitación de estos ácidos en lagos, ríos y mares se dificulta el desarrollo de la vida acuática, lo que aumenta en gran medida la mortalidad de las especies además de afectar el desarrollo de la vegetación en estas áreas. Asimismo, la lluvia ácida contribuye al deterioro de materiales de construcción y monumentos artísticos debido a su carácter corrosivo. Los ácidos nítrico y sulfúrico pueden disolver fácilmente al carbonato de calcio ( $CaCO_3$ ) hasta sulfatos y nitratos de calcio, afectando de esta forma a monumentos y edificaciones construidas con piedra caliza o mármol. A modo de ejemplo, en el sureste de México las ruinas arqueológicas Mayas han sido deterioradas notoriamente debido a la lluvia ácida.



Adicionalmente se asocia a los óxidos de nitrógeno con una reducción de la visibilidad en las grandes ciudades. Los gases presentes en la atmósfera no absorben luz visible, sin embargo cuando el  $\text{NO}_2$  está presente en altas concentraciones puede tener un efecto significativo debido a que absorbe fotones azules. Como consecuencia de esta absorción, la luz blanca tiende a tener una coloración rojiza o marrón después de atravesar una neblina concentrada de  $\text{NO}_2$  (Figura 1.2).

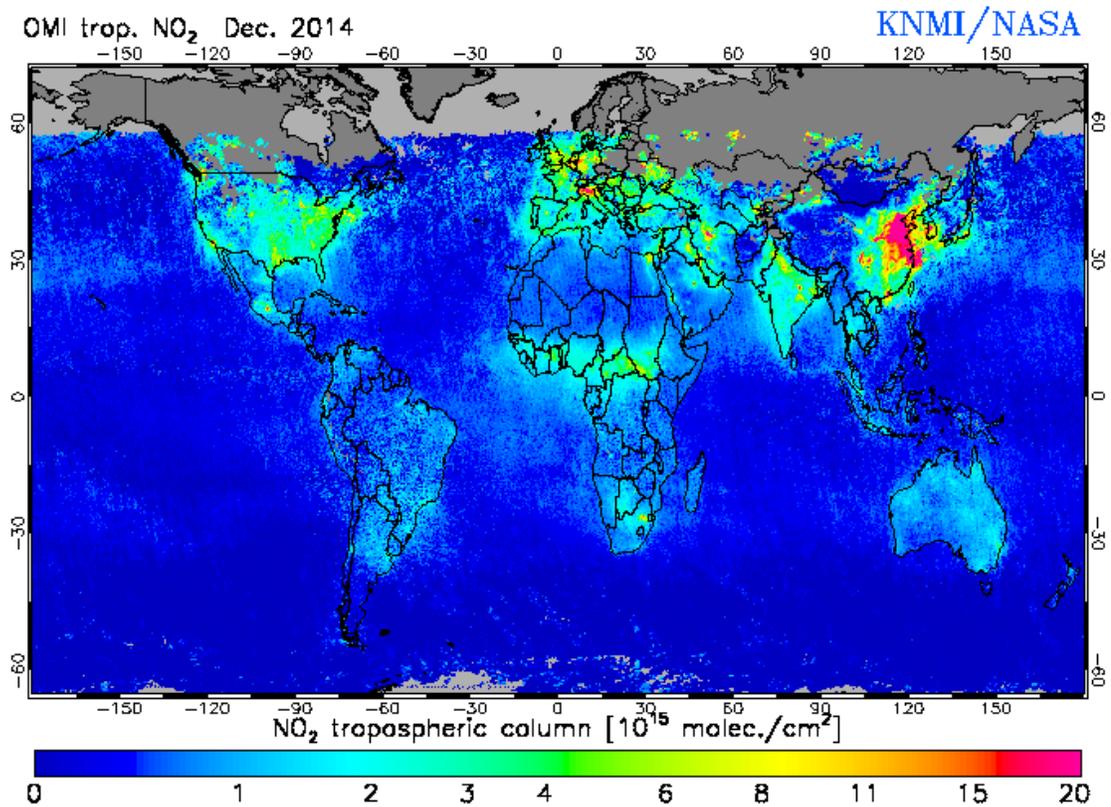


**Figura 1.2. Los fotones azules son absorbidos por el gas  $\text{NO}_2$ , provocando una coloración rojiza o marrón de la atmósfera [12].**

### 1.6. Monitoreo atmosférico de gases $\text{NO}_x$

Con el objetivo de registrar la concentración de compuestos contaminantes presentes en la atmósfera, la Administración Nacional de la Aeronáutica y del Espacio (NASA, por sus siglas en inglés) cuenta con un satélite que permite la monitorización continua del contaminante troposférico  $\text{NO}_2$ . La Figura 1.3 muestra la distribución de la densidad de  $\text{NO}_2$  troposférico en Diciembre de 2014. Como se observa, el color rojo indica mayor densidad y el azul la más baja densidad de concentración de contaminante desde la superficie hasta la parte más alta de la troposfera. En términos generales, la mayor densidad de  $\text{NO}_2$  se encuentra alrededor de Beijing, China. Por otro lado,

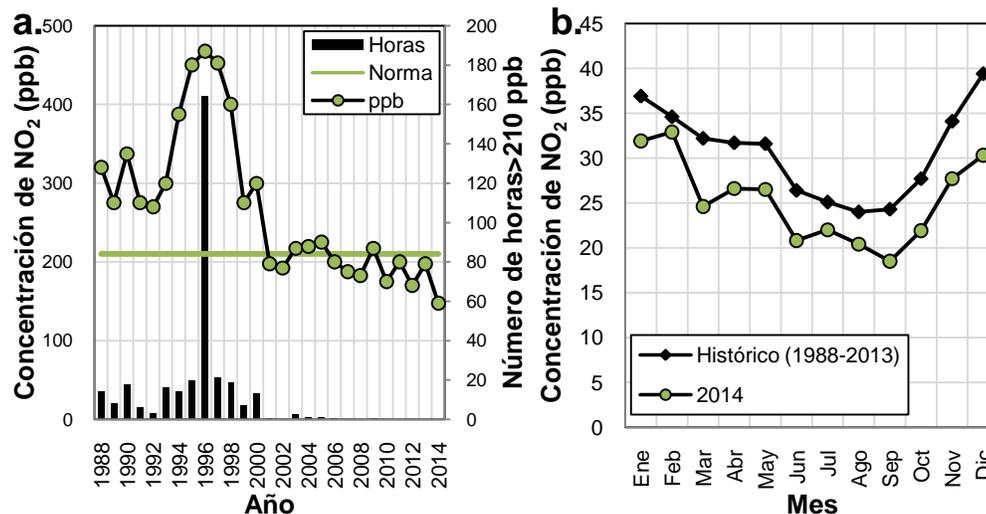
el mapa de registro muestra que en México la mayor densidad de  $\text{NO}_2$  se encuentra en la capital del país seguido por Nuevo León. Lo anterior no es sorprendente debido a la alta actividad industrial concentrada en estas regiones del país, siendo una fuente importante de emisiones de gases  $\text{NO}_x$ .



**Figura 1.3. Columna vertical de densidad de  $\text{NO}_2$  en la troposfera en Diciembre de 2014 [13].**

En la ciudad de México el Sistema de Monitoreo Atmosférico ha recopilado la concentración media anual de  $\text{NO}_2$  desde 1988. Como se observa en la Figura 1.4a, la concentración de  $\text{NO}_2$  disminuyó ligeramente desde 2007 a la fecha, no obstante que ha estado por encima del nivel permitido por la norma NOM-023-SSA1-1993 hasta el año 2010. Sin embargo, desde 1988 a la fecha los niveles de concentración de  $\text{NO}_2$  están por encima del valor recomendado

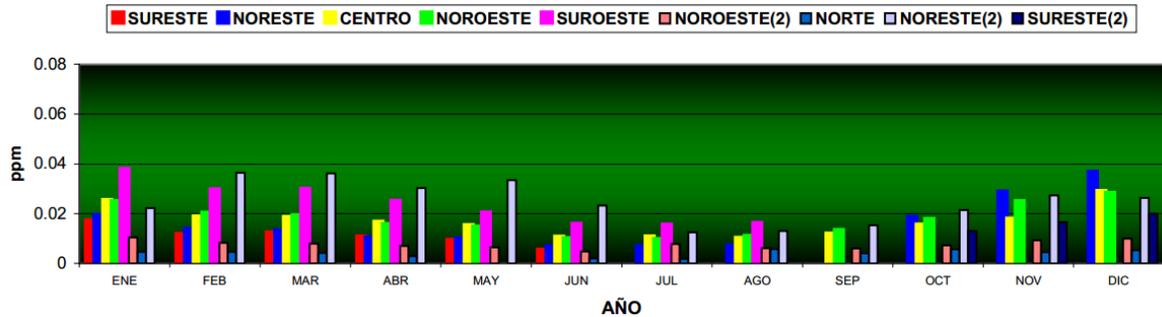
por la EPA y OMS de 100 ppb, lo que provoca sensiblemente problemas de salud en la población más vulnerable (sección 1.4). En la Figura 1.4b se muestra el promedio mensual de la concentración de  $\text{NO}_2$  durante el año 2014 así como las concentraciones más altas alcanzadas en el periodo histórico 1988-2013. Históricamente el mes con el valor promedio más alto del contaminante ha sido diciembre (39.4 ppb), mientras que en el año 2014 la concentración de  $\text{NO}_2$  mostró su valor máximo (32.9 ppb) durante febrero. La temporada con una menor concentración de  $\text{NO}_2$  en el aire ha sido a partir de junio a septiembre.



**Figura 1.4. Indicadores de concentraciones de  $\text{NO}_2$  en la ciudad de México: a. por año y b. por mes [14].**

En Monterrey el Sistema Integral de Monitoreo Ambiental (SIMA) se encarga de registrar y valorar la calidad del aire en la zona metropolitana con el fin de mejorar la calidad de vida de los ciudadanos. El SIMA registra la concentración de los contaminantes criterio definidos por la EPA además de la recopilación de datos meteorológicos (a excepción del plomo). En la Figura 1.5 se muestra la concentración promedio mensual de  $\text{NO}_2$  por zona en el área

metropolitana de la ciudad de Monterrey durante 2013. Como se puede observar, las concentraciones máximas de  $\text{NO}_2$  alcanzadas, si bien están por debajo de los valores permitidos por la norma oficial antes citada (sección 1.2), rebasan los límites recomendados por la OMS (21 ppb).



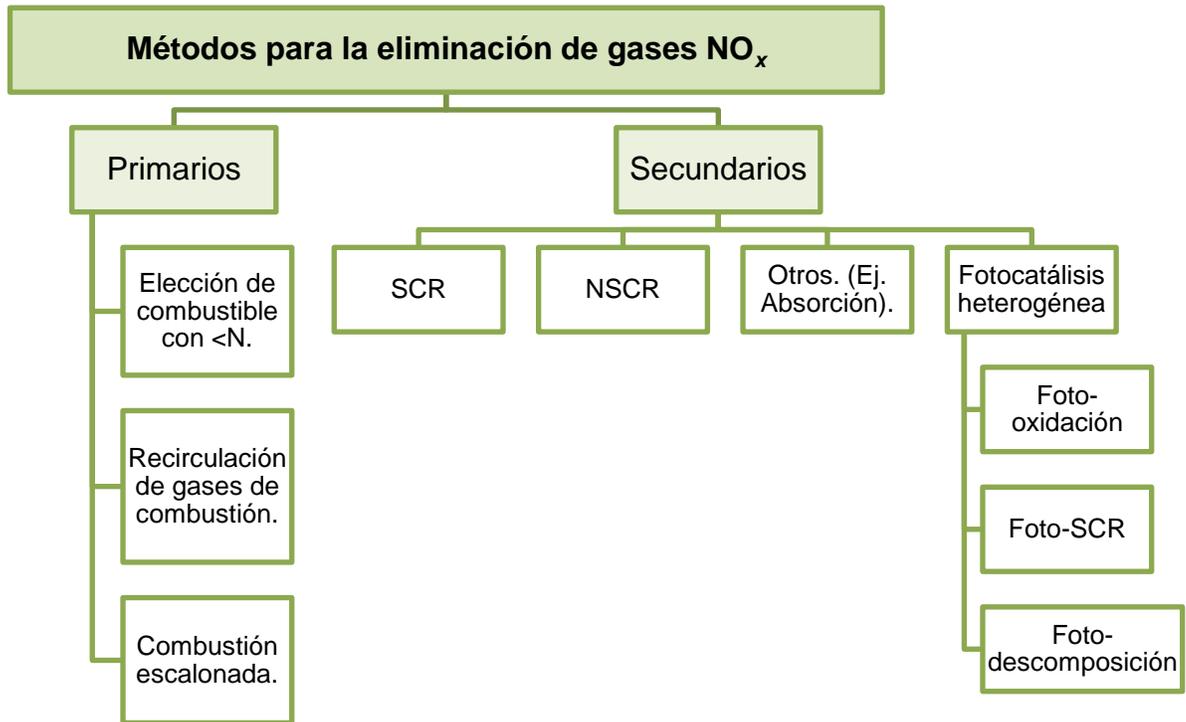
**Figura 1.5. Concentración de  $\text{NO}_2$  por zona en el área metropolitana de la ciudad de Monterrey durante 2013 [15].**

La concentración de gases  $\text{NO}_x$  en el medio ambiente es un problema que capta la atención de otras ciudades de México, en especial de aquellas con altas densidades de población. En la ciudad de México se han implementado programas para la reducción de emisiones de contaminantes primarios (NO) como el corredor de autobuses cero emisiones, Ecobici, y el Hoy No Circula, que se enfocan únicamente en abatir las emisiones provenientes del parque vehicular. Asimismo, para las industrias se ha implementado el presentar una verificación de emisiones una vez al año. No obstante, como se observó en las Figuras 1.3-1.5, es necesario tomar medidas cada vez más estrictas para lograr una reducción significativa en la concentración de gases  $\text{NO}_x$ . En el ámbito internacional, la importancia en el control de las emisiones de  $\text{NO}_x$  ha quedado plasmada en los protocolos de Gotemburgo y Kioto. Recientemente la Comunidad Económica Europea (CEE) llegó a un acuerdo internacional para actualizar el protocolo de Gotemburgo (2012), cuyas principales reformas están

encaminadas a la reducción de las emisiones de sus países afiliados. El acuerdo incluye una reducción de las emisiones en torno al 59% de SO<sub>2</sub>, 42% de NO<sub>x</sub>, 28% de COVs, 6% de NH<sub>3</sub> y 28% de material particulado (PM<sub>2.5</sub>) desde 2005 hasta 2020.

### **1.7. Métodos de eliminación de gases NO<sub>x</sub>**

Debido a los efectos adversos que los gases NO<sub>x</sub> pueden causar en la salud y el medio ambiente, se han desarrollado métodos para su eliminación o reducción. Dichos métodos se clasifican como primarios y secundarios (Figura 1.6) [16]. El método a seleccionar para la eliminación de NO<sub>x</sub> dependerá de la fuente de origen de los mismos. En la Figura 1.1 se observó que la mayor fuente de óxidos de nitrógeno a la atmósfera es el parque vehicular. Para reducir este efecto, los automóviles suelen utilizar catalizadores para la eliminación de los óxidos de nitrógeno, antes de que estos salgan por el escape del auto. Por otro lado, el control de emisiones en fuentes estacionarias se realiza mediante métodos primarios aplicando medidas antes, durante y después de la combustión. Sin embargo, los límites de concentración establecidos para las emisiones de NO<sub>x</sub> son cada vez más estrictos, por lo que se requieren métodos adicionales (secundarios) para alcanzar los valores de concentración establecidos por la legislación.



**Figura 1.6. Métodos para la eliminación de gases NO<sub>x</sub>.**

Los métodos secundarios mejor conocidos son la reducción catalítica selectiva y no selectiva (SCR y NSCR por sus siglas en inglés). El proceso de NCSR convierte las emisiones de NO<sub>x</sub> a N<sub>2</sub> mediante un agente reductor (amoniaco o urea) que opera en un rango de temperatura de 900 a 1100°C.

El principio de operación del método SCR es parecido al NSCR, con la única diferencia que la reacción ocurre en presencia de un catalizador. Los catalizadores más utilizados en la tecnología SCR son V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>, [17].

Ejemplos de otros métodos secundarios son la absorción y la separación de fase. El método de absorción se basa en la conversión de NO a ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ). No obstante, para que la absorción se lleve a cabo, el NO debe oxidarse a compuestos de mayor estado de oxidación. Una vez que se forman estos compuestos en fase líquida, la conversión de  $\text{HNO}_2$  a  $\text{HNO}_3$  se ve afectada notoriamente en presencia de  $\text{O}_3$ .

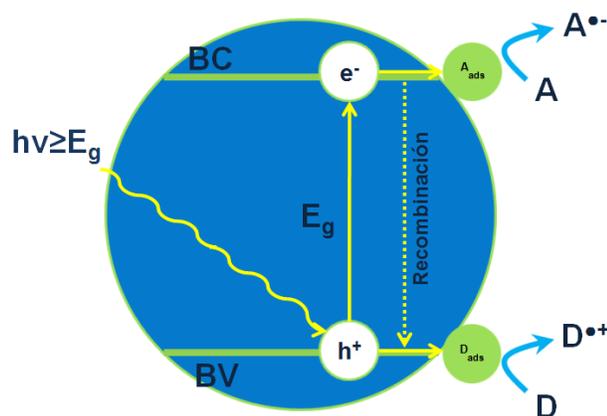
Los óxidos de nitrógeno también pueden ser removidos mediante el método de separación de fase. Sin embargo, este método es costoso debido a que se requiere una oxidación completa de NO a  $\text{NO}_2$  por medio de  $\text{O}_3$ . Una vez que el gas ha sido convertido a  $\text{NO}_2$ , puede ser subsecuentemente reducido a  $\text{N}_2$  mediante  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ó NaS.

En virtud de lo señalado anteriormente, los métodos primarios y secundarios (SCR y NSCR) no son convenientes para la completa conversión de gases  $\text{NO}_x$  a productos inocuos. Asimismo, para llevar a cabo las técnicas SCR, NSCR y separación de fase es necesario el uso de reactivos adicionales de costo significativo, lo que disminuye la relación costo beneficio del proceso. Como alternativa a los métodos antes detallados, la fotocatalisis heterogénea es un proceso que se lleva a cabo a temperatura y presión ambiente sin el uso de reactivos adicionales que puedan presentar peligro para el medio ambiente y la salud pública.

### **1.8. Fotocatálisis heterogénea para la eliminación de gases $\text{NO}_x$**

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que involucra la absorción directa o indirecta de energía radiante (UV o visible) por un sólido, que

generalmente es un óxido semiconductor de banda ancha. Si la energía absorbida por el sólido semiconductor es igual o mayor que su banda de energía prohibida ( $E_g$ ), se promoverá un electrón ( $e^-$ ) de su banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC) generándose un hueco ( $h^+$ ) en su BV. El par hueco-electrón generado puede migrar separadamente a la superficie del sólido y reaccionar por separado con especies ahí adsorbidas. Sin embargo, el par fotogenerado puede experimentar, paralelamente, un proceso de recombinación que da lugar a la disipación de la energía previamente adsorbida en forma de calor. Este proceso puede ocurrir tanto en la superficie como en el interior de la partícula. La Figura 1.7 esquematiza el proceso de excitación de un semiconductor por acción de radiación electromagnética con energía igual o superior a la de su energía de banda prohibida.



**Figura 1.7. Esquema ilustrativo de los procesos que experimenta una partícula de sólido semiconductor tras ser irradiado con una energía igual o superior a su banda de energía prohibida ( $E_g$ ).**

Los electrones fotogenerados en la banda de conducción pueden reaccionar con especies adsorbidas en la superficie del semiconductor (A), las cuales aceptan electrones y son reducidas (ecuación 1.9). Por su parte, los huecos que han migrado hasta la superficie del semiconductor pueden aceptar

electrones de una especie donadora (D), de manera que esta especie se oxide (ecuación 1.10). Los radicales producidos en ambos procesos son muy reactivos y pueden reaccionar entre ellos o con otras especies presentes en el medio en el que estén inmersos para su oxidación o reducción.



La fotocatalisis heterogénea es un método secundario para la eliminación de óxidos de nitrógeno en la atmósfera. El proceso de conversión o eliminación de  $\text{NO}_x$  por fotocatalisis heterogénea ocurre a través de la oxidación o reducción por medio de los radicales producidos en las ecuaciones 1.9 y 1.10. Actualmente existen tres variantes de la fotocatalisis heterogénea para llevar a cabo la purificación de aire mediante la remoción de  $\text{NO}_x$ : foto-descomposición, foto-SCR y foto-oxidación. Las primeras dos variantes del método consisten en una reducción química de los gases contaminantes, cuyo objetivo es la conversión de  $\text{NO}_x$  a  $\text{N}_2$  y a otros productos secundarios. Por otro lado, la finalidad de la foto-oxidación de gases  $\text{NO}_x$  es su conversión completa hasta iones nitrato. La reacción de reducción u oxidación entre la mezcla gaseosa y el sólido semiconductor se lleva a cabo en las siguientes etapas:

1. Difusión de la mezcla gaseosa hasta la superficie del sólido semiconductor.
2. Quimisorción de al menos una de las especies reactivas sobre la superficie del sólido.
3. Reacción química sobre la superficie del sólido.
4. Desorción de los productos de reacción de la superficie del sólido.
5. Difusión de los productos hacia la mezcla gaseosa.

De entre estos métodos la foto-oxidación de óxidos de nitrógeno es muy favorable para la purificación del aire en condiciones ambientales ( $T=25^{\circ}\text{C}$ ,  $P=1\text{bar}$ , atmósfera de aire). Como se mencionó en la sección 1.3, la oxidación de  $\text{NO}$  a  $\text{NO}_2$  es un proceso termodinámicamente favorecido (ecuación 1.2). Sin embargo, el objetivo de la foto-oxidación es la conversión de  $\text{NO}_x$  hasta la formación de iones nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) en presencia de un fotocatalizador bajo radiación UV o visible. La Tabla 1.5 presenta los resultados reportados en la literatura sobre la foto-oxidación de  $\text{NO}_x$  vía este mecanismo.

**Tabla 1.5. Eliminación de gases  $\text{NO}_x$  mediante su foto-oxidación.**

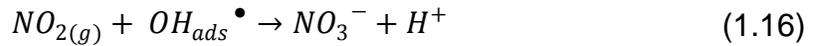
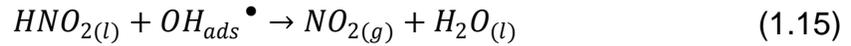
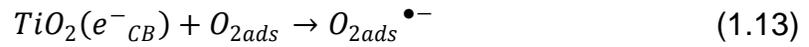
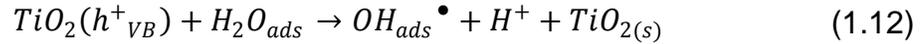
Fotocatalizador	Condiciones experimentales	Referencia
$\text{TiO}_2$ (P25)	5-60 ppm $\text{NO}$ ; productos $\text{NO}_2$ , $\text{NO}_2^-$ y $\text{NO}_3^-$ ; $0.2\text{-}0.7\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; $0\text{-}80\%\text{Hr}$ ; $\eta=80\%$ .	[18]
$\text{TiO}_2$ (P25) <sup>1</sup>	1 ppm $\text{NO}$ ; lámpara UV (15W); $\eta=35\%$ .	[19]
$\text{TiO}_2$	Sintetizado mediante sol-gel. 0.4 ppm $\text{NO}$ ; lámpara UV (500W); $50\%\text{Hr}$ ; $\eta=95\%$ .	[20]
$\text{TiO}_2$ <sup>2</sup>	1 ppm $\text{NO}$ ; $0.38\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ( $\lambda=365\text{ nm}$ ); $\eta=50\%$ .	[21]
$\text{TiO}_2$ <sup>2</sup>	1 ppm $\text{NO}$ ; lámpara UV con 30% UVA; $\eta=30\%$ .	[22]
$\text{TiO}_2$	Sintetizado mediante pirolisis. 20 ppm $\text{NO}$ ; productos $\text{NO}_2$ y $\text{NO}_3^-$ ; $30\text{ }\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ( $\lambda=254\text{ nm}$ ); $\eta=90\%$ .	[23]
$\text{TiO}_2$ (P25)- $\text{CA}^3$	1-2 ppm $\text{NO}$ ; productos $\text{NO}_2$ y $\text{NO}_3^-$ ; $37^{\circ}\text{C}$ ; 12 lámparas UV; $70\%\text{Hr}$ ; $\eta=90\%$ .	[24]
$\text{TiO}_2$ (P25)-CA	10 ppm $\text{NO}$ ; producto $\text{NO}_2$ ; lámpara UV $750\text{ }\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; $\eta=90\%$ .	[25]
$\text{TiO}_2$ (P25)- $\text{Al}_2\text{O}_3$	50 ppm $\text{NO}$ ; producto $\text{NO}_2$ ; $20^{\circ}\text{C}$ ; 2 lámparas UV (26W); $\eta=50\%$ .	[26]
$\text{TiO}_2$ (P25)- $\text{WO}_3$	0.5 ppm $\text{NO}$ ; producto $\text{NO}_2$ ; $20^{\circ}\text{C}$ ; lámparas UV y	[27]

	Visible $10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ; $\eta < 95\%$ .	
TiO <sub>2</sub> -Ni	1 ppm NO; producto NO <sub>2</sub> ; 20°C; lámparas UV $1 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; $\eta = 50\%$ .	[28]
TiO <sub>2</sub> -Mn	200 ppmv NO; 23°C; lámparas UV-Vis; 50% Hr; $\eta = 95\%$ .	[29]
TiO <sub>2</sub> -N	1 ppm NO; productos NO <sub>2</sub> y NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; $45 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; 50% Hr; $\eta = 40\%$ .	[30]
TiO <sub>2</sub> -Al	Producto NO <sub>2</sub> ; 10%wt Al; $\eta = 43\%$ .	[31]
TiO <sub>2</sub> -C	0.4 ppm NO; $0.2\text{-}720 \text{ }\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ (300W); $\eta = 30\%$ .	[32]
TiO <sub>2</sub> -Pt	80 ppm NO; 80°C; lámpara de Hg (125W); $\eta = 30\%$ .	[33]
TiO <sub>2</sub> -Cu <sup>5</sup>	73-508 ppm NO; lámpara (125W); $\eta = 50\%$ .	[34]
TiO <sub>2</sub> -N,Fe,Pt	1 ppm NO; 25°C; lámpara LED (2.5W); $\eta = 30\%$ .	[35]
TiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> TiO <sub>2</sub> -RhCl <sub>3</sub>	10 ppmv NO; lámpara UV $600 \text{ }\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; $\eta = 705 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ .	[36]
TiO <sub>2</sub> (P25)- cemento <sup>4</sup>	1 ppm NO; simulador solar $0.6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ; 30% Hr; $\eta = 350 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ .	[37]
TiO <sub>2</sub> -concreto <sup>6</sup>	1 ppm NO; producto NO <sub>2</sub> ; 25°C; 3 lámparas UV $2\text{-}11 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ; 10-70% Hr; $\eta = 85\%$ .	[38]
TiO <sub>2</sub> (P25)- pintura <sup>7</sup>	1 ppm NO; producto NO <sub>2</sub> ; 25°C; $7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ; 10-50% Hr; $\eta = 40\%$ .	[39]
ZnO	2 ppm NO; lámpara UV 8W; 40% Hr; $\eta = 20\%$ .	[40]
ZnO	1 ppm NO; lámpara 450 W ( $\lambda > 290 \text{ nm}$ ); $\eta = 55\%$ .	[41]
ZnO	1 ppm NO; lámpara y filtros ( $\lambda < 510 \text{ nm}$ ); $\eta = 70\%$ .	[42]
ZnO-TiO <sub>2</sub> <sup>7</sup>	0.25 ppm NO; lámpara $720 \text{ }\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; 10-70% Hr; $\eta = 85\%$ .	[43]
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4 ppm NO; lámpara Vis ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ ); 70% Hr; $\eta = 40\%$ .	[44]
Bi <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	0.5 ppm NO; producto NO <sub>2</sub> ; 25°C; 3 lámparas UV $10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ; 70% Hr; $\eta = 89\%$ .	[45]
Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub>	0.4 ppm NO; lámpara Vis ( $\lambda > 400 \text{ nm}$ ); 70% Hr; $\eta = 55\%$ .	[46]

BiOBr	0.4 ppm NO; producto NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; lámpara Vis (λ>420nm); η=50%.	[47]
BiOI	0.4 ppm NO; lámpara Vis (λ>420nm);70% Hr; η=30%.	[48]
(BiO) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.45 ppm NO; lámpara Vis (λ>420nm);70% Hr; η=60%.	[49]
Bi <sub>3</sub> NbO <sub>7</sub>	0.4 ppm NO; lámpara Vis (λ>420nm);70% Hr; η=40%.	[50]
BiVO <sub>4</sub>	0.4 ppm NO; lámpara Vis (λ>400nm);70% Hr; η=35%.	[51]
InVO <sub>4</sub>	0.4 ppm NO; producto NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; lámpara Vis (λ>420nm);70% Hr; η=35%.	[52]
WO <sub>3</sub>	0.5 ppm NO; producto NO <sub>2</sub> ; 25°C; 3 lámparas UV 10 W·m <sup>-2</sup> ;70% Hr; η=80%.	[53]
SnO <sub>2</sub>	1 ppm NO; lámpara UV-Vis; η=70%.	[54]
Cu-Cu <sub>2</sub> O	0.4 ppm NO; lámpara Vis (λ>420nm);70% Hr; η=30%.	[55]
In(OH) <sub>x</sub> S <sub>y</sub>	0.4 ppm NO; lámpara Vis (λ>420nm);70% Hr; η=35%.	[56]
K <sub>0.8</sub> Ti <sub>1.73</sub> Li <sub>0.27</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup> TiO <sub>2-x</sub> N <sub>y</sub>	2 ppm NO; producto NO <sub>2</sub> ; lámpara UV (450W);70% Hr; η=35%.	[57]

<sup>1</sup>Pellets, <sup>2</sup>Películas delgadas, <sup>3</sup>Carbón activado, <sup>4</sup>5 y 10%(p/p), <sup>5</sup>Nanotubos, <sup>6</sup>5.9%p/p, <sup>7</sup>9%p/p y <sup>8</sup>Nanofibras. (η=eficiencia, Hr=humedad relativa).

La Tabla 1.5 muestra que la foto-oxidación de NO<sub>x</sub> es un método eficiente (η~95%) para la eliminación de este tipo de gases contaminantes que no requiere el uso de reactivos adicionales ni altas temperaturas de reacción. El mecanismo propuesto para la foto-oxidación de NO<sub>x</sub> en presencia de TiO<sub>2</sub> como fotocatalizador bajo radiación UV se describe en las ecuaciones 1.11-1.17 [18, 33].



Con la finalidad de lograr una mayor conversión de moléculas de gas  $NO_x$  a iones nitrato es importante considerar los parámetros físicos que influyen positiva o negativamente en la velocidad de reacción, ya que si estos parámetros no son los ideales, el producto de reacción liberado a la atmósfera será  $NO_2$ . A continuación se describen los parámetros físicos que afectan la velocidad de foto-oxidación de  $NO_x$ .

- **Fotocatalizador.** Para convertir la molécula de  $NO$  a iones nitrato es necesario utilizar un fotocatalizador y exponerlo a radiación solar o bien artificial. El fotocatalizador iluminado generará especies altamente reactivas, las cuales oxidarán a la molécula de  $NO$ .
- **Masa de fotocatalizador.** La velocidad inicial de reacción es directamente proporcional a la masa de fotocatalizador, como ocurre en una reacción heterogénea típica. Lo anterior debido a la contribución de un mayor número de sitios activos donde las moléculas de  $NO$  puedan ser adsorbidas al incrementar la masa del fotocatalizador. Dicho número de sitios activos estará limitado ( $\leq 5 \times 10^{18} \cdot m^{-2}$ ), lo que produce un incremento lineal de la velocidad de reacción al aumentar la masa de fotocatalizador seguido de un *plateau* [58]. La masa de fotocatalizador óptima será el primer punto de dicho *plateau*. No obstante, por encima de un cierto valor

crítico, la velocidad de reacción es independiente de este parámetro [59]. Por encima de este valor, puede existir un efecto apantallamiento en las partículas no superficiales del fotocatalizador.

- Área superficial del fotocatalizador. De acuerdo con la literatura, al incrementar el área superficial del fotocatalizador la cantidad de contaminante gaseoso adsorbido en la superficie del fotocatalizador aumenta, es decir, existe una relación directamente proporcional. Una vez adsorbido en la superficie, la molécula de  $\text{NO}_x$  puede reaccionar con las especies fotogenerados en el proceso fotocatalítico iniciando el proceso de conversión de  $\text{NO}_x$ .
- Concentración inicial del contaminante. Al disminuir la concentración inicial del contaminante en la mezcla gaseosa se incrementa el porcentaje de conversión de NO. Lo anterior se asocia a la capacidad de adsorción de NO en los sitios activos del fotocatalizador. En este sentido, Lee y colaboradores reportaron el uso de carbón activado para favorecer la adsorción de NO en la superficie del fotocatalizador y así incrementar el porcentaje de conversión de NO [25].
- Flujo radiante. La velocidad de reacción es directamente proporcional al flujo radiante ( $\phi$ ), pero por encima de cierto valor cambia con la raíz cuadrada de  $\phi$  ( $r = f(\phi^{1/2})$ ) [59]. No obstante, si el flujo radiante es muy alto, aumenta en promedio el número de electrones y huecos fotogenerados, lo cual conduce a una mayor recombinación de estas especies ( $r = f(\phi)$ ).

- Temperatura. Al considerar la adsorción como un proceso espontáneo y exotérmico, bajas temperaturas de reacción favorecen la adsorción de gases  $\text{NO}_x$  y de los productos de reacción generados, los cuales actúan como inhibidores de la reacción debido a un proceso de envenenamiento del fotocatalizador. Por lo contrario, altas temperaturas tienen un detrimento en el proceso de adsorción del contaminante en la superficie del fotocatalizador, lo que ocasiona una disminución en la velocidad de reacción. De acuerdo con trabajos previos, el rango óptimo de temperaturas de reacción es de 20 a 80°C [60]. Por encima de 80°C, se recomienda utilizar chaquetas de enfriamiento para mantener constante la tasa de remoción del contaminante.
- Humedad relativa. La humedad juega un papel crucial en la conversión completa de  $\text{NO}_x$ , debido a que contribuye a la producción de radicales hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ), los cuales son especies extraordinariamente reactivas con un alto potencial de oxidación (2.8 V a 25°C) [61]. Los radicales producidos reaccionarán con el NO adsorbido para iniciar su conversión hasta iones nitrato. Por otra parte, cuando la humedad relativa es alta (>70%), las moléculas de agua compiten con las de óxido nítrico por los sitios de adsorción en la superficie del fotocatalizador, contribuyendo esta situación a disminuir la velocidad de la reacción [60]. Asimismo, los huecos generados en la banda de valencia del  $\text{TiO}_2$  tienen el potencial suficiente para oxidar a la molécula de NO sin la presencia de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  en el medio reactivo [62].

Es importante señalar que además de los parámetros físicos antes mencionados, la selección del fotocatalizador debe cumplir otros requisitos tales como materia prima asequible para que el costo final del fotocatalizador sea bajo y así contribuir a que el proceso de purificación de aire sea rentable. En la

Tabla 1.5 se mostraron diferentes fotocatalizadores que han sido utilizados para la purificación de aire mediante la oxidación de gases  $\text{NO}_x$ . Como se observó, la mayoría de los trabajos utilizaron al óxido de titanio debido a las altas conversiones que se alcanzan con dicho óxido. En particular, el óxido comercial  $\text{TiO}_2$  P-25 ha demostrado ser un buen fotocatalizador para la remoción de gases  $\text{NO}_x$  del aire, alcanzando porcentajes de conversión de NO en el rango de 30 a 95%, los cuales están en función de las condiciones operativas del reactor fotocatalítico. Asimismo, se han realizado mezclas del óxido comercial con otros óxidos y metales en su forma elemental para incrementar la conversión. Sin embargo, el costo del óxido  $\text{TiO}_2$  P-25 es elevado lo que representa una limitante para la integración del fotocatalizador en algún producto comercial. El óxido de titanio también se ha sintetizado mediante el método sol-gel asistido con radiación ultrasónica y pirolisis para ser utilizado como fotocatalizador en la fotooxidación de  $\text{NO}_x$  logrando altas conversiones.

Adicionalmente, se ha estudiado una variedad de compuestos basados en bismuto como fotocatalizadores en la reacción de oxidación de  $\text{NO}_x$ , cuyo rango de conversión fluctúa entre 30 y 89%. Sin embargo, los procesos de síntesis de dichos óxidos involucra el uso de materias primas con poca disponibilidad o bien con costos elevados. Como alternativa a dichos óxidos, el ZnO ha demostrado ser un buen fotocatalizador para la reacción de fotooxidación de gases  $\text{NO}_x$  alcanzando porcentajes de conversión de hasta 70%. Como dato adicional, nuestro país es el sexto distribuidor de zinc a nivel mundial con una producción de 35,180 toneladas [63].

En el presente trabajo se eligieron los óxidos de titanio y zinc para ser usados como fotocatalizadores en la reacción de oxidación de NO, dado que existe poca literatura respecto a la modificación de variables de síntesis de ambos óxidos, y el impacto que esto produce en sus propiedades fisicoquímicas

para ser utilizados como fotocatalizadores en fase gaseosa. Se propone realizar una investigación acerca del efecto de la modificación de dichas variables en la actividad fotocatalítica de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  en la reacción de oxidación de  $\text{NO}$ .

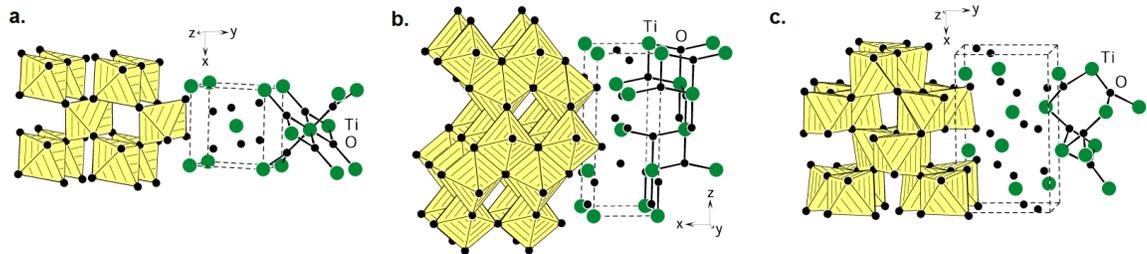
### 1.9. $\text{TiO}_2$ como fotocatalizador

El sólido semiconductor utilizado por excelencia como fotocatalizador es el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) en su forma cristalina de anatasa debido a su alta actividad, fotoestabilidad, alta inercia ante la corrosión química y baja toxicidad. Es un sólido de marcado carácter iónico que consiste en iones  $\text{Ti}^{4+}$  y  $\text{O}^{2-}$ .

El  $\text{TiO}_2$  tiene cuatro polimorfos: anatasa (tetragonal), rutilo (tetragonal), brookita (ortorrómbica) y  $\text{TiO}_2$  (B) (monoclínico) [64]. Además de estos polimorfos, se han obtenido a altas presiones dos polimorfos adicionales derivados de la estructura rutilo;  $\text{TiO}_2$  (II) (estructura tipo  $\text{PbO}_2$ ) y  $\text{TiO}_2$  (H) (estructura tipo holandita).

De acuerdo a datos calorimétricos, el rutilo es el polimorfo de  $\text{TiO}_2$  más estable termodinámicamente en un amplio rango de temperatura y a presiones mayores de 60 Kbar [65]. Sin embargo, es importante destacar que la diferencia entre los valores de energía de Gibbs ( $4\text{-}20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) entre los polimorfos de  $\text{TiO}_2$  es pequeña y sugiere que los demás polimorfos pueden ser metaestables a condiciones ambientales. Por otro lado, el tamaño de partícula contribuye a la estabilidad de los polimorfos de  $\text{TiO}_2$ . En este sentido, Zhang y colaboradores reportaron que cuando el tamaño de partícula disminuye lo suficiente ( $<14 \text{ nm}$ ), el valor de energía de Gibbs de rutilo es mayor que el de la anatasa [66]. Por otro lado, la brookita es el polimorfo menos estable y el que presenta la menor

actividad fotocatalítica. La brookita cristaliza en el sistema ortorrómbico, mientras que la anatasa y rutilo lo hacen en el sistema tetragonal aunque no de manera isomórfica (Figura 1.8).



**Figura 1.8. Estructura cristalina de los polimorfos de TiO<sub>2</sub>. a. rutilo, b. anatasa y c. brookita [67].**

El material comercial utilizado en la mayoría de las publicaciones antes mencionadas sobre fotooxidación de NO<sub>x</sub> es el TiO<sub>2</sub> P-25 de la compañía Degussa, el cual es una mezcla de las fases cristalinas anatasa (85% p/p) y rutilo (15% p/p). Ambas estructuras cristalinas se pueden describir mediante un arreglo de TiO<sub>6</sub> en donde el átomo de titanio se localiza en el centro de la celda unitaria y se rodea por seis átomos de oxígeno situados en las esquinas de un octaedro distorsionado. Cada estructura cristalina se caracteriza por una distorsión particular del octaedro y por diferentes patrones de apilamiento. En la estructura del rutilo cada octaedro está en contacto con diez octaedros vecinos, mientras que en la estructura de la anatasa cada octaedro se encuentra en contacto con ocho vecinos. Además el rutilo se caracteriza por tener un empaquetamiento mayor que la anatasa. A modo de referencia, la densidad de las estructuras cristalinas anatasa, rutilo y brookita son 3.83, 4.24 y 4.17 g·cm<sup>-3</sup>, respectivamente [68]. La Tabla 1.6 resume los datos cristalográficos de los polimorfos de TiO<sub>2</sub>.

Tabla 1.6. Datos cristalográficos de los polimorfos más comunes de TiO<sub>2</sub>.

Propiedad	Rutilo	Anatasa	Brookita
Estructura cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrómbica
Parámetro de red (Å)	a=4.593 c=2.958	a=3.784 c=9.515	a=9.184 b=5.447 c=5.154
Grupo espacial	P4 <sub>2</sub> /mnm	I4 <sub>1</sub> /amd	Pbca
Unidades fórmula (Z)	2	4	8
Volumen (Å <sup>3</sup> )	31.216	34.061	32.172
Densidad (g·cm <sup>-3</sup> )	4.24	3.83	4.17

El polimorfo anatasa es el que presenta la mayor movilidad electrónica, menor constante dieléctrica y densidad, por lo que ha sido preferido sobre los otros polimorfos para su aplicación en celdas solares. Su destacado desempeño se asocia a que su nivel de Fermi es ligeramente mayor, presenta menor capacidad para adsorber oxígeno así como poseer un mayor grado de hidroxilación, respecto a los otros polimorfos de TiO<sub>2</sub> [69, 70]. Asimismo, en el área de fotocatalisis se ha destacado la actividad de anatasa sobre el rutilo debido a que su banda de energía prohibida es mayor, lo que a pesar de mover hacia el azul su capacidad de adsorción produce un cambio en la posición máxima de la banda de valencia hacia valores relativamente mayores de potenciales de redox. Lo anterior está en función de la orientación de ciertos planos cristalinos. Otra posible explicación se basa en el tipo de transición de ambos polimorfos, mientras que la anatasa experimenta una transición indirecta el rutilo lo hace de manera directa [71]. Los semiconductores con transiciones indirectas generalmente producen especies portadoras de carga con tiempos de vida mayor respecto a la transición directa. Lo anterior se ha demostrado con medidas de fotoconductividad en estado transitorio para ambos polimorfos [72].

### 1.9.1. Síntesis de $TiO_2$

En la última década el óxido de titanio ha sido sintetizado por diversos métodos siendo el sol-gel la ruta sintética más ampliamente utilizada para la obtención de nano estructuras basadas en  $TiO_2$ . El método se basa en una polimerización inorgánica, la cual consiste en cuatro pasos:

1. Hidrólisis.
2. Condensación.
3. Secado.
4. Tratamiento térmico.

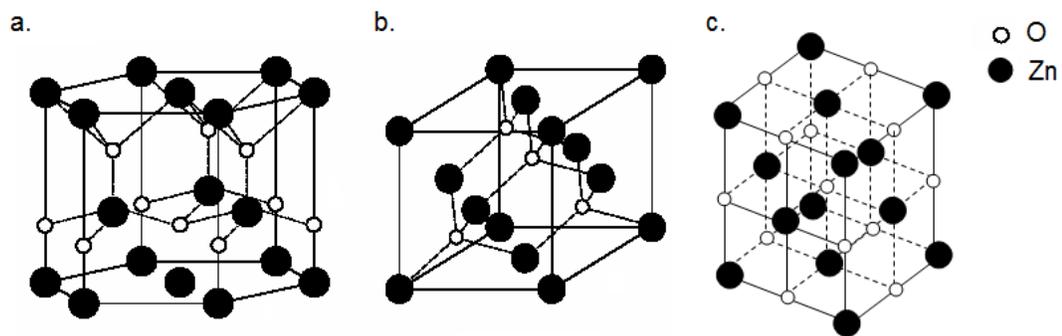
Los precursores utilizados típicamente consisten en alcóxidos o cloruros de titanio, los cuales experimentan reacciones de hidrólisis y condensación para finalmente ser sometidos a un tratamiento térmico y así favorecer la formación del óxido. El proceso sol-gel consiste en la formación de una solución estable de partículas coloidales en un líquido (sol), para posteriormente en presencia de agua y algún catalizador externo experimentar una polimerización de los monómeros del metal y así formar una red rígida de cadenas poliméricas interconectadas con poros de dimensión submicrométrica (gel). El tamaño, grado de ramificación así como el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas tienen una fuerte influencia en la porosidad del gel, y por lo tanto en el valor de área superficial, volumen y distribución del tamaño de poro así como en la estabilidad térmica del óxido al final del tratamiento térmico. En general, si el óxido contiene cadenas poliméricas con una alta ramificación y entrecruzamiento, el gel tendrá regiones vacías de tamaño considerable que harán al gel rígido y desarrollará después del tratamiento térmico macroporos o mesoporos. En cambio, si el gel contiene poca ramificación y entrecruzamiento

entre sus cadenas poliméricas el resultado será un gel estructuralmente débil y los poros formados colapsarán después del proceso de tratamiento térmico. Tomando en cuenta que la fotooxidación de gases  $\text{NO}_x$  hasta iones nitrato se ve favorecida por el grado y tipo de porosidad, el método sol-gel representa un método versátil que permite mediante la manipulación de las condiciones experimentales de síntesis la preparación de muestras con este tipo de propiedad controlada.

Además de los factores mencionados anteriormente, el pH juega un papel importante en las reacciones de hidrólisis y poli-condensación. En medio ácido, la reacción de condensación es más lenta que la reacción de hidrólisis debido a la repulsión entre cargas electrostáticas originadas por el ácido introducido. En este contexto, el ácido participa en la reacción protonando el grupo alcóxido y así el átomo de titanio se vuelve susceptible a ser atacado por la molécula de agua, favoreciendo la reacción de hidrólisis. Asimismo durante este paso se producen grupos funcionales que pueden ser fácilmente removidos promoviendo la formación de  $\text{TiO}_2$ . Los ácidos comúnmente utilizados en las reacciones involucradas en el método sol-gel son el  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{CH}_3\text{COOH}$  [73]. Entre éstos, el ácido más utilizado ha sido  $\text{HCl}$  debido a la baja electronegatividad del anión cloruro comparado a otros aniones así como a la formación de un ligando monodentado con el átomo de titanio, a diferencia de la formación de ligandos bidentados con el anión nitrato y sulfato provenientes del  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , respectivamente [74]. Lo anterior provoca una mayor interacción entre los aniones formados y el átomo de titanio dificultando su remoción de la solución. Precisamente atendiendo a esta dificultad, en la presente investigación se propone el uso del ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) el cual, dado su carácter orgánico, puede ser fácilmente removido durante el tratamiento térmico en el proceso de síntesis del óxido.

### 1.10. ZnO como fotocatalizador

El óxido de zinc (ZnO) es un material semiconductor de transición directa con una banda de energía prohibida amplia ( $E_g > 3$  eV) que ha sido utilizado en la fabricación de dispositivos electrónicos, catalíticos, sensores químicos así como en celdas solares. Las estructuras cristalinas que presenta el ZnO son la wurtzita (hexagonal), blenda de zinc (cúbica) y de sal de roca (NaCl, cúbica centrada en caras), aunque esta última estructura es obtenida únicamente a altas presiones (10 GPa) [75]. Asimismo, el ZnO con estructura de blenda de zinc se ha obtenido mediante el uso de cristales cúbicos durante el crecimiento epitaxial del óxido [76], siendo la wurtzita, la estructura cristalográfica estable en condiciones ambientales (Figura 1.9).



**Figura 1.9. Estructura cristalina de los polimorfos de ZnO. a. wurtzita, b. blenda de zinc y c. NaCl [77].**

En la estructura NaCl, el oxígeno ocupa los vértices de un octaedro regular ( $NC = 6$ ) mientras que en la blenda de zinc y wurtzita, los vértices de un tetraedro regular ( $NC = 4$ ). Las estructuras de blenda de zinc y wurtzita pueden describirse mediante un empaquetamiento de aniones con cationes de igual carga, los cuales ocupan la mitad de los sitios tetraédricos. La diferencia entre

ambas estructuras es que en la blenda de zinc el empaquetamiento compacto de aniones es cúbico, mientras que en la wurtzita es hexagonal [78]. La Tabla 1.7 resume diferentes propiedades de los polimorfos de ZnO.

**Tabla 1.7. Datos cristalográficos de ZnO [79, 80].**

Propiedad	Wurtzita	Blenda de zinc	NaCl
Estructura cristalina	Hexagonal	Cúbica	Cúbica centrada en caras.
Parámetro de red (Å)	$a=3.251$ $c=5.207$	$a=5.406$	$a=4.271$
Grupo espacial	$P6_3mc$	$F43m$	$Fm3m$
Unidades fórmula (Z)	2	4	4
Volumen (Å <sup>3</sup> )	47.665	157.990	19.600
Densidad (g·cm <sup>-3</sup> )	4.050	4.087	3.580

#### 1.10.1. Síntesis de ZnO

Los métodos de síntesis más utilizados para producir ZnO son el sol-gel y la precipitación de sales orgánicas o inorgánicas de zinc, ambos en medio básico. Para este propósito se han empleado igualmente la síntesis mecanoquímica, emulsión, microemulsión, descomposición térmica, así como agregando diferentes surfactantes a la precipitación [81]. Mediante la precipitación en medio básico es necesario someter al precursor de ZnO a un tratamiento térmico con el fin de eliminar impurezas de reacción, lo que conlleva a una aglomeración de las partículas que forman el óxido. Por otro lado, la

síntesis mediante el método sol-gel es de especial interés por las mismas causas que se discutieron para el caso del  $\text{TiO}_2$ .

Aunque hoy en día la mayoría de los trabajos de fotocatalisis se ha realizado con  $\text{TiO}_2$  comercial (P25), el  $\text{ZnO}$  ha despertado interés en los últimos años debido a sus excelentes propiedades ópticas y eléctricas. En el área de la fotocatalisis heterogénea en fase gas y específicamente en la fotooxidación de gases  $\text{NO}_x$ , han sido muy pocos los trabajos realizados con  $\text{ZnO}$ . Asimismo, la conversión conseguida utilizando  $\text{ZnO}$  como fotocatalizador y sintetizado mediante precipitación en presencia de agentes estructurantes no ha alcanzado más de un 70% [40-42]. Por lo anterior es importante encontrar las condiciones óptimas de síntesis para obtener el óxido sin agentes estructurantes a bajas temperaturas y cortos tiempos de reacción.

### **1.11. Alcance y originalidad de la investigación**

El presente trabajo de investigación buscar aportar soluciones alternativas para la eliminación de contaminantes tipo  $\text{NO}_x$  del aire del medioambiente, y así aumentar la calidad del mismo, especialmente en ciudades con alta densidad de población. Para este efecto se propone a la fotocatalisis heterogénea como una herramienta tecnológica sustentable cuyo único requerimiento energético para su funcionamiento sea suministrado por la radiación solar.

La tesis doctoral está estructurada en 4 secciones donde se describen los resultados alcanzados. En una primera parte se describe el diseño y construcción del reactor fotocatalítico, así como la implementación del método

analítico para el seguimiento de las especies contaminantes en el orden de las partes por billón (ppb). Dado que esta línea de investigación inicia en el laboratorio donde se realizó el trabajo con el desarrollo de la presente tesis, esta etapa fue fundamental para la consecución de los restantes objetivos de la misma. En este sentido, aunque una numerosa literatura puede ser encontrada sobre la síntesis de ambos óxidos y su aplicación fotocatalítica, ésta se refiere en su inmensa mayoría a sistemas acuosos para la purificación de agua.

La segunda parte de la tesis aborda la síntesis y caracterización de óxidos con fórmula  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$ , y su testado como fotocatalizadores en la reacción de fotooxidación de  $\text{NO}$ . Mediante la aplicación de un diseño de experimentos multivariado se establecieron las condiciones experimentales para la obtención de los materiales con propiedades fisicoquímicas que potencien su actividad fotocatalítica, encontrando una correlación entre éstas.

La tercera parte de la investigación describe el desarrollo de productos prototipo a utilizarse como materiales de construcción donde se han incorporado los mejores fotocatalizadores de cada sistema  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$ . El desempeño de los materiales ha sido evaluado en condiciones de intemperismo real y acelerado, con el fin de observar la retención de su actividad fotocatalítica.

En una última sección se incluyen los resultados obtenidos cuando se probaron óxidos alternos a los mencionados anteriormente, como  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  y el sistema  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ , con la finalidad de potenciar el uso de fotocatalizadores activos a la porción visible del espectro solar.

### 1.12. Hipótesis

Los óxidos semiconductores  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  pueden ser utilizados como fotocatalizadores eficientes en la eliminación de contaminantes tipo  $\text{NO}_x$  del aire mediante un proceso de fotooxidación cuyos productos finales sean inocuos. La capacidad de los óxidos es sustancialmente potenciada por el desarrollo de propiedades fisicoquímicas adquiridas por el material de acuerdo al método de síntesis y a la optimización de éstas mediante un análisis multivariado.

### 1.13. Objetivos

#### 1.13.1. *Objetivo general*

Diseñar y construir un reactor fotocatalítico para evaluar la eliminación de gases contaminantes tipo  $\text{NO}_x$  en aire mediante el empleo de los óxidos semiconductores  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  con propiedades fotocatalíticas optimizadas mediante un análisis multivariado.

#### 1.13.2. *Objetivos particulares*

1. Diseñar y construir un reactor fotocatalítico de acuerdo a la norma ISO 22197-1 para la eliminación de gases contaminantes tipo  $\text{NO}_x$  por la acción de superficies activas.

2. Establecer un sistema de iluminación debidamente caracterizado que actúe como fuente de irradiación para la activación de fotocatalizadores. Asimismo, establecer un método analítico confiable para la cuantificación selectiva de gases  $\text{NO}_x$  en concentraciones menores de 1 ppm en aire.
3. Sintetizar mediante un análisis multivariado los óxidos  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  para determinar el efecto de las variables de síntesis en sus respectivas propiedades fisicoquímicas y la incidencia de éstas en su potencialidad como fotocatalizadores para la purificación de aire en la eliminación de  $\text{NO}$ .
4. Evaluar la actividad de los óxidos  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  para la fotooxidación de  $\text{NO}_x$  bajo diferentes condiciones experimentales como humedad relativa, irradiación y concentración de entrada de óxido nítrico.
5. Identificar y cuantificar los productos de reacción de la oxidación de óxido nítrico que ayude a establecer un mecanismo de reacción de fotooxidación de  $\text{NO}_x$  por el empleo de los fotocatalizadores propuestos.
6. Aplicar el mejor fotocatalizador de cada sistema en productos comerciales de la industria de la construcción.

## CAPÍTULO 2. EXPERIMENTACIÓN

### 2.1. Purificación de aire mediante fotocatalisis heterogénea

El estudio de la actividad fotocatalítica de óxidos semiconductores en la reacción de fotooxidación de gases  $\text{NO}_x$  demanda a nivel laboratorio de la construcción de un reactor fotocatalítico donde se simulen las condiciones atmosféricas. Lo anterior implica la incorporación de un método analítico de alta sensibilidad para detectar y cuantificar  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$  en niveles del orden de las partes por billón (ppb). El diseño, construcción y puesta en marcha del reactor fotocatalítico constituye una parte esencial de este trabajo para cumplir los objetivos relacionados al testado de los óxidos semiconductores como fotocatalizadores en la reacción propuesta en fase gaseosa. El seguimiento de la fotooxidación de  $\text{NO}$  en el curso de la reacción fotocatalítica incluyó la medición simultánea de  $\text{NO}_2$ , y en su etapa final, la detección y cuantificación de especies altamente oxidadas como los iones nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) y nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ). La primera parte de la sección experimental relata los aspectos relacionados con la construcción del reactor fotocatalítico y adaptación de sistemas periféricos para el registro de diversos parámetros, mientras que en las subsiguientes partes se abordan aspectos relacionados con la síntesis y caracterización de los óxidos semiconductores a evaluar como fotocatalizadores, así como su aplicación en materiales de la construcción.

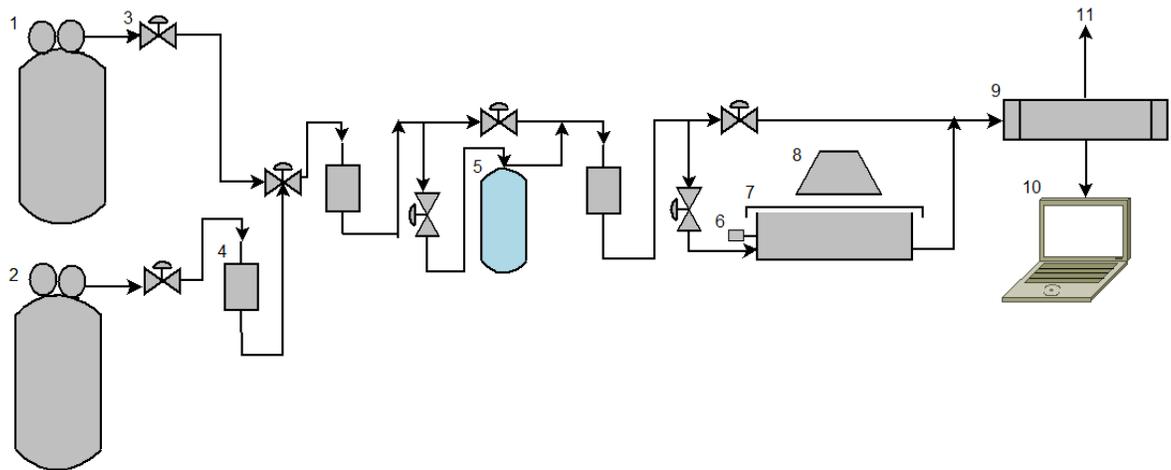
### 2.1.1. Reactor fotocatalítico

Los experimentos consistieron en medir en un reactor fotocatalítico de flujo continuo la concentración de NO y NO<sub>2</sub> a diferentes intervalos de tiempo durante su fotooxidación en aire por acción del fotocatalizador irradiado con radiación UV. El reactor fotocatalítico fue diseñado y construido tomando como referencia la norma ISO 22197-1 con el fin de tener resultados comparativos en base a esta regulación internacional para el testado de materiales cerámicos. De manera particular, el sistema de purificación de aire mediante fotocátalisis heterogénea constó de las siguientes partes:

1. Fuente de gas (NO).
2. Reactor fotocatalítico.
3. Fuente de iluminación.
4. Sistema analítico de medición de NO, NO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>.
5. Medidores de flujo volumétrico.
6. Humidificador.
7. Sensor de temperatura y humedad relativa.
8. Válvulas.
9. Sistema de adquisición de datos.

La Figura 2.1 describe las partes que integran el sistema. La tubería utilizada para la unión de las distintas partes del sistema fotocatalítico fue de acero inoxidable (1/4") para minimizar fugas y su desgaste gradual durante los experimentos. La fotooxidación de óxido nítrico (NO) fue elegida como reacción modelo a estudiar debido a que este contaminante representa un 85% de las emisiones de gases NO<sub>x</sub> generados en procesos de combustión a altas

temperaturas, además de ser el gas de estudio sugerido por la norma ISO 22197-1.



**Figura 2.1. Diagrama esquemático del sistema de purificación de aire por eliminación de NO<sub>x</sub> mediante fotocatalisis heterogénea. 1. Tanque de gas NO, 2. Tanque de aire, 3. Válvulas, 4. Medidor de flujo volumétrico, 5. Humidificador, 6. Sensor de temperatura y humedad relativa, 7. Reactor fotocatalítico, 8. Fuente de iluminación, 9. Sistema de medición de NO<sub>x</sub>, 10. Adquisición de datos y 11. Ventilación.**

La mezcla gaseosa utilizada consistió en 3 ppm de NO (Praxair) en balance de nitrógeno (N<sub>2</sub>), misma que fue diluida mediante el mezclado con aire (cero emisión vehicular, 20% O<sub>2</sub> ±1, Praxair) a 1 ppm previo a su ingreso al reactor fotocatalítico con el fin de aportar una cantidad de oxígeno equivalente a la presentada en condiciones atmosféricas convencionales. Una vez que la mezcla reactiva fue introducida en el sistema, ésta fue dirigida únicamente hacia el analizador de gases (9) mediante un *by-pass* para lograr una concentración estable. Cuando la concentración de NO se estabilizó, el gas fue introducido al reactor (7) durante un periodo de oscuridad para lograr el equilibrio adsorción-desorción entre el gas y el fotocatalizador. Finalizado este

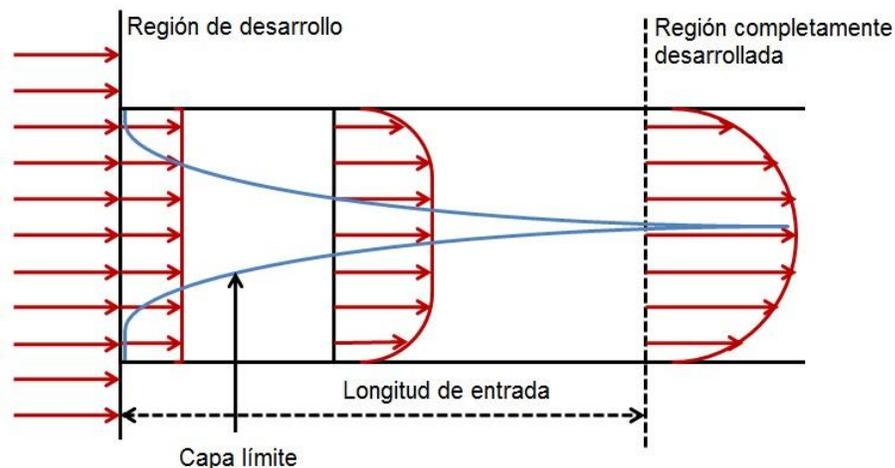
proceso, se encendió la fuente de iluminación y se registró la variación en la concentración de NO, NO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> durante el periodo de tiempo en el que transcurrió la reacción. A continuación se describen en forma detallada las partes que integran el sistema de purificación de aire.

El reactor fotocatalítico fue construido de acero inoxidable debido a las bajas concentraciones de óxido nítrico utilizado. El material de construcción presenta una baja adsorción a este tipo de gases además de ser un material resistente a la radiación ultravioleta.

El reactor fotocatalítico opera en estado estable. La mezcla reactiva gaseosa al entrar en el reactor es dirigida únicamente por el espacio existente entre la superficie del fotocatalizador y la ventana del reactor. El reactor fotocatalítico utilizado puede ser modelado como un reactor de flujo pistón (PFR) en donde la composición, temperatura así como las propiedades del gas son uniformes a lo largo de éste, además del hecho de que todas las moléculas del gas tienen el mismo tiempo de residencia dentro del mismo. El régimen de flujo de la mezcla gaseosa que pasa a través de la superficie reactiva es laminar y atraviesa un conducto de altura variable, el cual está limitado por la superficie del substrato con el fotocatalizador (parte baja) y la tapa del reactor o ventana de vidrio a través de la cual ingresa la radiación UV (parte alta). La superficie del substrato fue fijada paralela a la ventana del reactor a una distancia de 10 mm del substrato. El área activa usada en los experimentos fue de 0.08 m<sup>2</sup>. El número de Reynolds del fluido se calculó con la ecuación 2.1:

$$Re = \frac{\rho_g v_g d_h}{\mu_g} \quad (2.1)$$

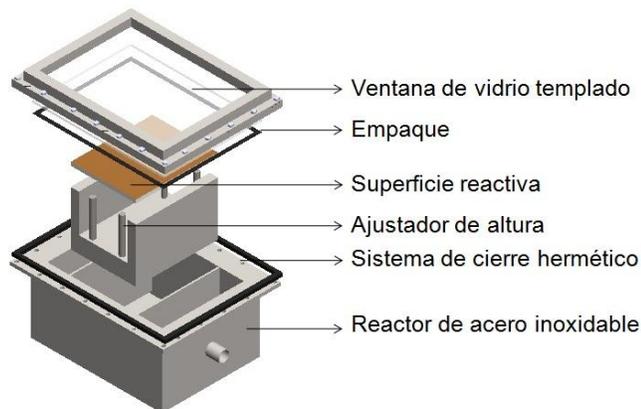
Donde  $\rho_g$ , representa la densidad,  $v_g$ , la velocidad y  $\mu_g$ , la viscosidad dinámica de la mezcla reactiva gaseosa, mientras que  $d_h$  representa el diámetro hidráulico del conducto donde ocurre la reacción. Para el reactor utilizado se usó el término diámetro hidráulico ( $d_h$ ) debido a que el gas fue transportado mediante un canal no circular. Utilizando el diámetro hidráulico es posible estudiar el comportamiento del fluido de la misma forma que si se transportara por una tubería circular y éste tiene un valor igual a cuatro veces el área transversal dividida por su perímetro. Bajo las condiciones de operación del reactor, se consideró  $d_h = 2h$ , en donde  $h$  representa la altura del conducto. Sustituyendo los valores correspondientes en la ecuación (1.1),  $\rho_{aire} = 1.225 \text{ Kg m}^{-3}$ ,  $v_{aire} = 5.6 \times 10^{-3} \text{ ms}^{-1}$ ,  $d_h = 0.292 \text{ m}$  y  $\mu_{aire} = 1.721 \times 10^{-4} \text{ Poise}$  (1 bar, 20°C) se obtuvo un valor  $Re \approx 9$ . El número de Reynolds calculado fue bajo, lo cual implica un régimen laminar de flujo dentro del reactor. Una vez que el gas ha entrado al reactor comienza a formarse una capa límite donde el movimiento del gas es perturbado por la presencia del fotocatalizador la cual irá creciendo a lo largo del conducto hasta establecerse el perfil de velocidad (véase Figura 2.2) [82].



**Figura 2.2. Perfil parabólico laminar que desarrolla el fluido dentro del reactor fotocatalítico.**

Para un flujo laminar la longitud de la capa límite puede calcularse mediante  $0.05 Re d_h$ , es decir, a una distancia de 9 mm el perfil de velocidad parabólico estará completamente desarrollado. Por lo tanto, menos del 3% de la altura del conducto se verá afectado por la capa límite, mientras que el 97% restante desarrollará un perfil de velocidad parabólico laminar.

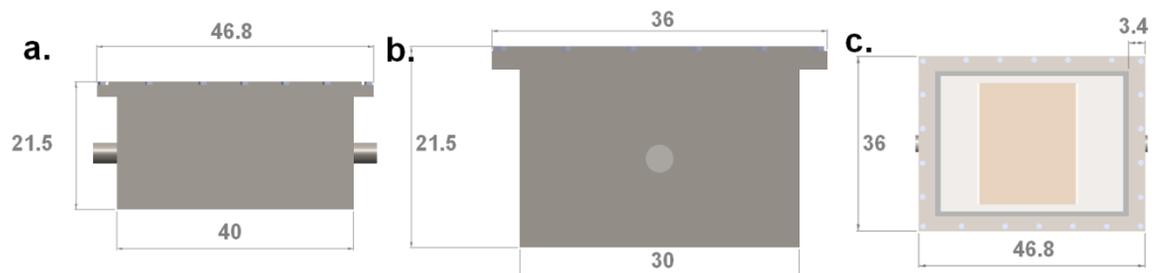
La Figura 2.3 muestra un diagrama esquemático del reactor fotocatalítico utilizado para los experimentos de fotooxidación de NO bajo radiación UV. Cabe señalar que el acero inoxidable utilizado para la construcción del reactor fue calibre 16 y su ventana fue fabricada de vidrio templado de 6 mm de espesor para evitar su fractura luego de sucesivos usos. Con el objetivo de eliminar posibles fugas en el sistema, se llevaron a cabo dos acciones preventivas. La primera acción fue colocar tornillos (sistema de cierre) con el fin de ajustar lo más posible la tapa a la superficie del reactor. La segunda acción preventiva consistió en colocar empaques en la interfase de la ventana con el acero inoxidable y sobre la base de los tornillos con el fin de que el esfuerzo no fuera aplicado directamente al vidrio de la ventana del reactor al ajustar los tornillos correspondientes.



**Figura 2.3. Isometría del reactor diseñado para los experimentos de fotocatalisis.**

En la entrada y salida del reactor fueron colocados conectores de acero inoxidable con el fin de unir las mangueras provenientes de la tubería. A su vez, las mangueras fueron adaptadas con conexiones de cierre rápido (acero inoxidable) con el fin de evitar fugas entre las conexiones y asegurar un cierre hermético. Las partes estructurales anteriormente descritas fueron diseñadas y aplicadas al reactor para asegurar un régimen laminar del gas y así evitar turbulencias.

El reactor fue diseñado para colocar una gran variedad de sustratos de diferentes alturas para su evaluación fotocatalítica. Los sustratos que pueden ser estudiados son incontables, por mencionar algunos ejemplos: vidrio, bloques de concreto, papel, madera, etc. Asimismo, se agregaron cuatro tornillos con el fin de modificar el volumen del reactor y por lo tanto el tiempo en el que el gas estará en contacto con el fotocatalizador soportado en el sustrato elegido. En la Figura 2.4 se representa un esquema el reactor fotocatalítico con sus medidas correspondientes en cm.



**Figura 2.4. Representación esquemática del reactor fotocatalítico: a, b. Vista lateral y c. Vista área (Medidas en cm).**

### 2.1.2. Fuente de radiación

La fuente de radiación UV utilizada estuvo conformada por 2 lámparas fluorescentes de luz negra UVA (TecnoLite) de 20 W cada una. El espectro de emisión de la lámpara fue caracterizado con un espectroradiómetro (Jaz, OceanOptics, Ins) utilizando el software *OceanView*. La Figura 2.5 muestra que la lámpara emite líneas características en 365, 405 y 436 nm, siendo la de 365 nm la que presenta la principal contribución. Otras pequeñas contribuciones fueron detectadas a lo largo de la zona visible e infrarrojo del espectro electromagnético.

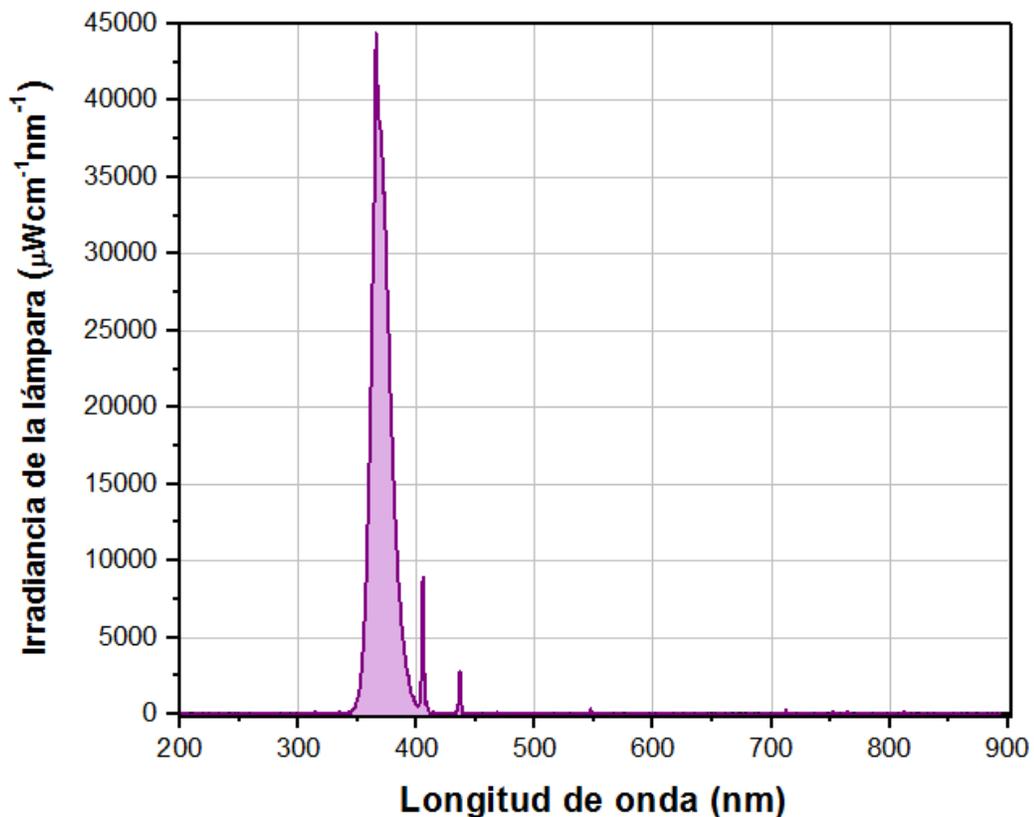


Figura 2.5. Espectro de emisión de la lámpara fluorescente utilizada como fuente de radiación UV, d=10 cm.

El uso de este tipo de lámpara tuvo como objetivo simular la porción de radiación ultravioleta presente en el espectro solar. A manera de ejemplo, se muestra el espectro solar recolectado el 4 de febrero del 2015 a las 12:00 horas en las instalaciones del CIIDIT, Parque PIIT (N 25°45.877' W 100°07.446'). Como se observa en la Figura 2.6, la emisión de la lámpara utilizada está dentro del rango UV del espectro solar. La diferencia observada entre la intensidad de la línea en 365 nm de la lámpara con la intensidad de la radiación UV del espectro solar se debe a la forma en que fueron medidos ambos espectros. La recolección del espectro solar se realizó detrás de un filtro de ventana debido a que no fue posible medirlo de manera directa por la saturación del equipo de medición, lo que implica que la intensidad de la radiación UV en el reactor fue inferior a la que se puede percibir del espectro solar. Así, la irradiancia UV alcanzada dentro del reactor fotocatalítico utilizando las dos lámparas fluorescentes fue  $0.39 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  en comparación con la irradiancia solar medida que fue  $3.2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ .

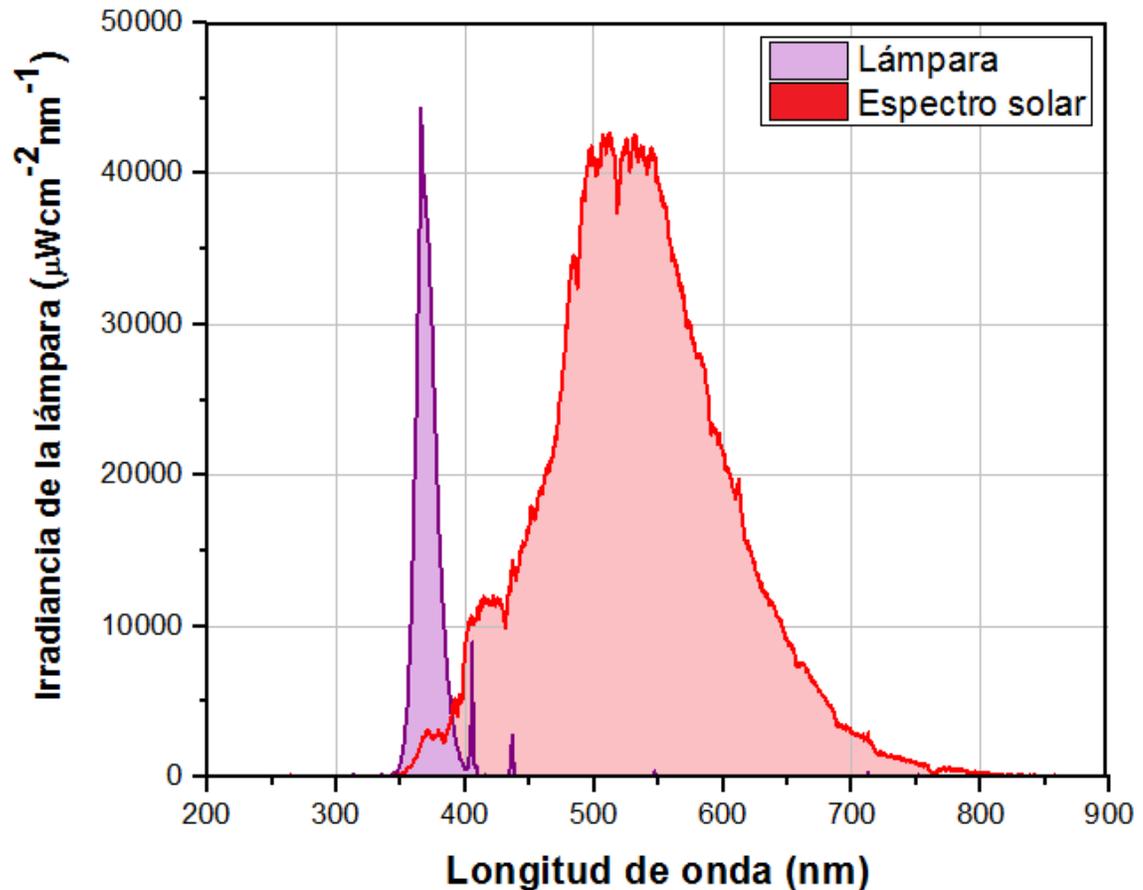


Figura 2.6. Espectro de emisión de la lámpara fluorescente y espectro solar.

### 2.1.3. Sistema de medición de gases $\text{NO}_x$

La concentración utilizada de óxido nítrico (<1 ppm) requiere la elección de una técnica apropiada de medición analítica para la obtención de resultados confiables. Por esta razón, se eligió un analizador de  $\text{NO}_x$  (CLD 88p, EcoPhysics, Ins.) que basa su funcionamiento en el principio de quimioluminiscencia para la detección de gases  $\text{NO}_x$  a bajas concentraciones, el cual no sólo es un método rápido sino muy sensible para la detección a bajas

concentraciones. Las ecuaciones 2.2 y 2.3 describen el principio de detección de NO mediante quimioluminiscencia por parte del analizador:



El analizador consta de un generador de ozono el cual se introduce en exceso en una cámara donde reacciona con el NO proveniente del reactor, generando en el proceso  $O_2$  y el radical inestable  $NO_2'$ , como lo describe la ecuación 2.2. El radical de dióxido de nitrógeno formado debido a su inestabilidad rápidamente vuelve a su estado basal con el correspondiente desprendimiento de energía en el rango de la región infrarroja del espectro electromagnético. La cantidad de energía producida en la ecuación 2.3 es proporcional a la concentración inicial de NO si la cantidad de ozono en la cámara de reacción se encuentra en exceso. Por lo tanto, el analizador CLD88p reporta como resultado de su medición únicamente la concentración de gas NO en la mezcla reactiva.

Para medir de manera selectiva la concentración de  $NO_2$  en la mezcla reactiva gaseosa se acopló al sistema de medición un convertidor fotolítico (PLC860, EcoPhysics, Ins.), el cual permite la medición paralela tanto de la concentración de  $NO_2$  en una precámara (por reducción a NO) y la concentración de NO con el analizador CLD88p mediante el procedimiento descrito anteriormente. El convertidor fotolítico PLC860 cuenta con una lámpara de haluro metálico de 180 W que emite radiación ultravioleta (UVA) desde 400 a 320 nm. El mecanismo de conversión de  $NO_2$  a NO se describe en la ecuación 2.4:



Una vez formado el NO mediante la reacción descrita en la ecuación 2.4, éste es medido en el analizador CLD88p mediante las reacciones descritas en las ecuaciones 2.2 y 2.3. La diferencia entre ambos valores (muestra tomada directamente del reactor y muestra pasada por el convertidor fotolítico) corresponde a la concentración del gas NO<sub>2</sub>. Así, mediante la combinación de las capacidades analíticas del analizador CLD88p y el uso del convertidor fotolítico PLC860 se puede seguir de manera selectiva la evolución de la concentración de NO, NO<sub>2</sub> y la suma de éstas representada como NO<sub>x</sub>. La Tabla 2.1 describe las especificaciones del analizador CLD88p que fue utilizado para el análisis de la composición de la mezcla reactiva en los experimentos de purificación de aire.

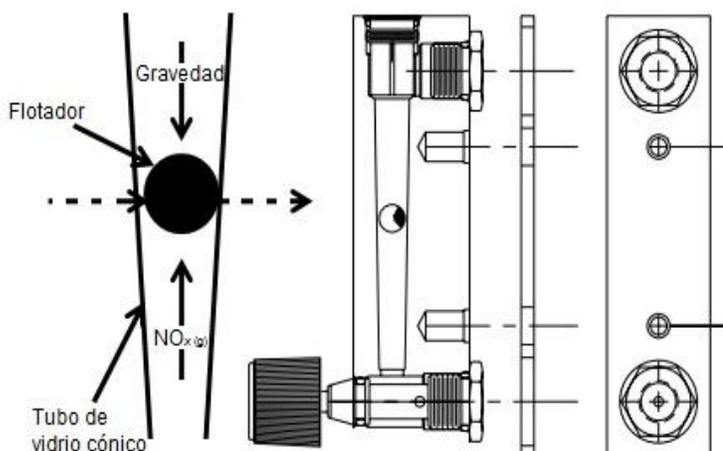
Cabe mencionar que México cuenta con la norma oficial mexicana NOM-037-SEMARNAT-1993, la cual establece el método de quimioluminiscencia como referencia para la determinación de NO<sub>2</sub> en el aire ambiental de las estaciones de monitoreo atmosférico.

**Tabla 2.1. Especificaciones del analizador de gases NO<sub>x</sub> (CLD 88p).**

Descripción de especificación	Valor
Rango de medición (ppb)	0-5000
Concentración mínima detectable (ppb)	0.5
Rango de temperatura (°C)	4-40
Humedad relativa (%)	5-95
Caudal de muestreo (Lmin <sup>-1</sup> )	0.3
Presión de entrada (bar)	1
Voltaje (V)	100-230

#### 2.1.4. Medidores de flujo volumétrico

Los medidores de flujo volumétrico se introdujeron en el sistema fotocatalítico con el propósito de cuantificar y controlar el caudal de mezcla reactiva gaseosa que es introducida al reactor. El medidor consiste en un tubo de vidrio cónico y un flotador que opera dentro del tubo de vidrio, manteniendo una presión diferencial constante. El gas circula en sentido ascendente por el tubo cónico desplazando el flotador de su posición de reposo hasta alcanzar una posición en donde la fuerza de gravedad y el gradiente vertical de presión están en equilibrio (equilibrio hidrostático), véase la Figura 2.7.



**Figura 2.7. Medidor de flujo volumétrico utilizado en el reactor fotocatalítico.**

La altura que alcanza el flotador indica el flujo volumétrico que está pasando por el medidor y al ser transparente indica directamente las unidades de dicho caudal. Los medidores de flujo volumétrico utilizados fueron los modelos FR2000 ( $1-10 \text{ L min}^{-1}$ ) y FR2A13SVVT ( $0.1-1 \text{ L min}^{-1}$ ) (Key, Ins.) para

el aire y óxido nítrico, respectivamente. Aunado a lo anterior, el medidor utilizado cuenta con una válvula de control integrada.

#### 2.1.5. Humidificador

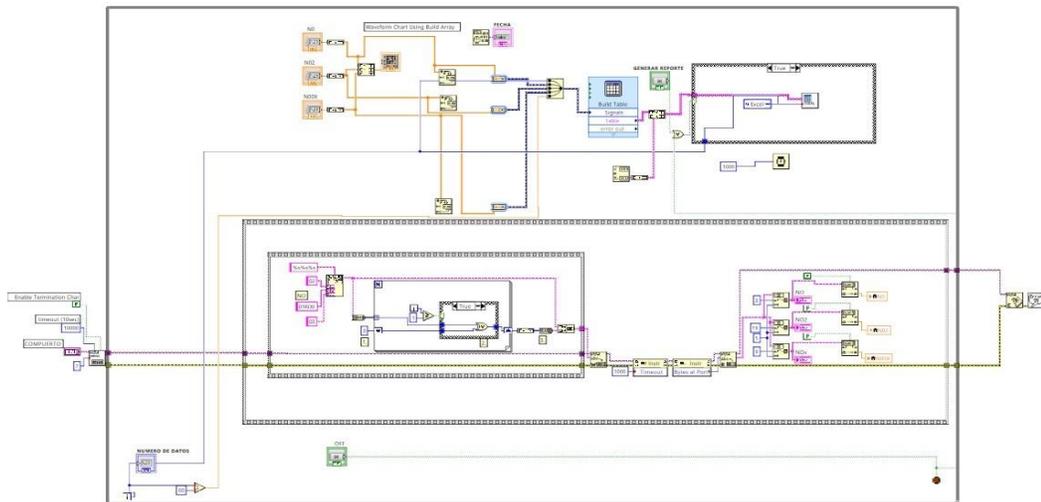
Con el fin de simular condiciones atmosféricas en el transcurso de la reacción fotocatalítica se introdujo humedad en el proceso. La humidificación de la mezcla reactiva se realizó en un frasco lavador de gases de 250 mL (Pyrex) que contenía agua en su interior. La tapa del frasco es esmerilada lo que permitió un cierre hermético del recipiente. Además, el frasco se aseguró a la tapa con una brida plástica para eliminar posibles fugas en el sistema. A la salida del humidificador el gas se introdujo nuevamente en la tubería del sistema para ser conducido al reactor y posteriormente medir su temperatura y humedad relativa con un termohigrómetro digital de lectura instantánea (Taylor, Ins). El sensor utilizado tuvo la capacidad de medir la temperatura y humedad relativa en un rango de -10 a 50°C y de 10 a 100%, respectivamente.

#### 2.1.6. Válvulas

Las válvulas utilizadas en el sistema fotocatalítico fueron válvulas de paso que están colocadas en diferentes posiciones de la tubería para regular el flujo de la mezcla reactiva gaseosa. En el proceso se utilizaron 6 válvulas fabricadas de acero inoxidable (TCI) que integran un seguro para evitar ser cerradas o abiertas según sea el caso. Las válvulas son una parte fundamental en el sistema fotocatalítico construido debido a que permiten alternar la entrada del gas en el *by-pass* hacia el analizador o hacia el reactor fotocatalítico, evitando la instalación de tubería adicional.

## 2.1.7. Adquisición de datos

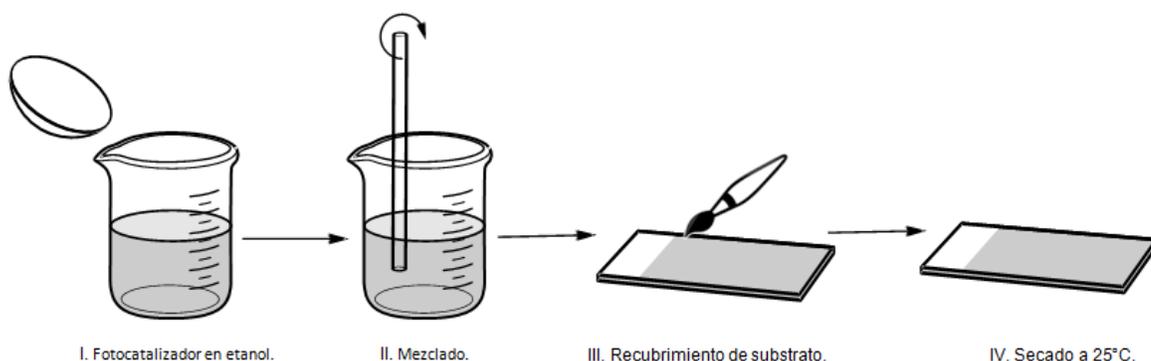
La adquisición de datos de la evolución de la concentración de NO, NO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> se realizó mediante el software *Labview* (National Ins.). La Figura 2.8 muestra el diagrama de bloques desarrollado para la adquisición de datos de concentración de las 3 mediciones de gases en función del tiempo. En términos generales el diagrama consiste en la generación de una matriz con los datos de concentración de NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> y tiempo en un libro de Excel. El diagrama de bloques incluye un ciclo *Flat Sequence* que mantiene la sincronización a tiempo real con el analizador de gases NO<sub>x</sub> mediante un ciclo *While Loop*. Una vez que el libro de Excel ha sido generado, los datos fueron almacenados automáticamente en la memoria del sistema.



**Figura 2.8.** Programa desarrollado para la adquisición de datos del analizador de gases utilizando el software *Labview*.

### 2.1.8. Deposición de fotocatalizador en sustrato

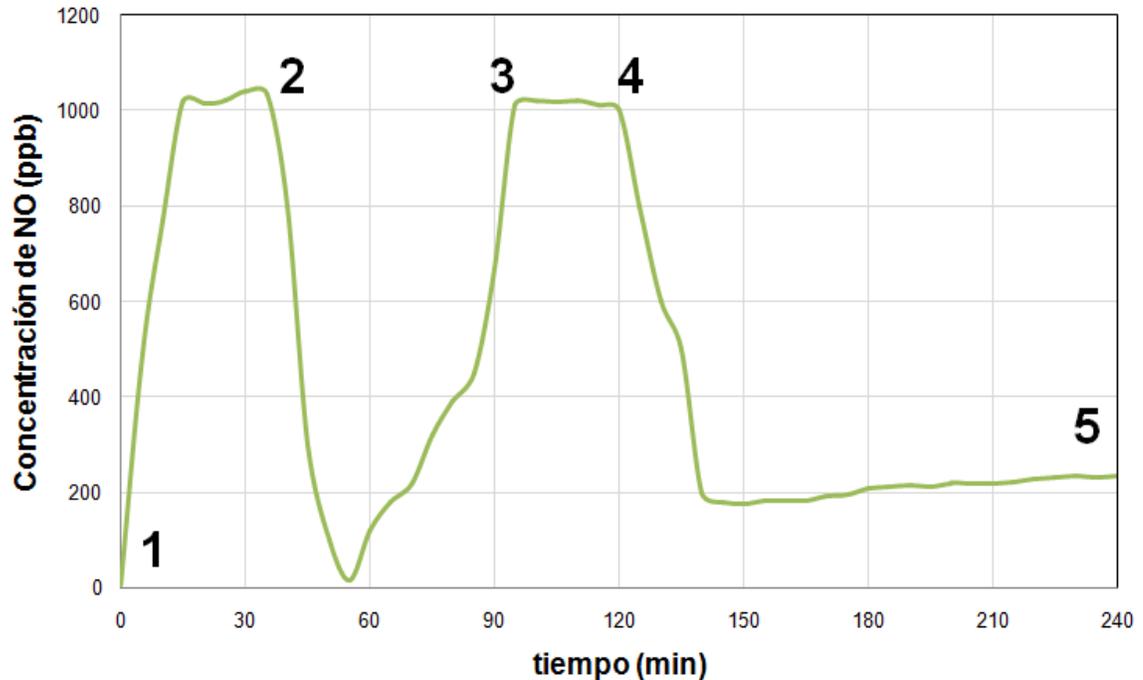
En los experimentos fotocatalíticos se utilizó vidrio como sustrato debido a que presenta alta resistencia química y elevada resistencia al choque térmico. El fotocatalizador fue aplicado al sustrato de vidrio mediante la técnica *brush coating* utilizando etanol como dispersante (Figura 2.9). La masa de óxido utilizada en los experimentos fotocatalíticos fue de 50 mg, aunque en algunos experimentos puntuales se utilizaron masas de 100 y 200 mg de fotocatalizador.



**Figura 2.9. Aplicación del fotocatalizador en el sustrato de vidrio para los experimentos de fotooxidación de gases  $\text{NO}_x$ .**

### 2.1.9. Procedimiento de medición

El uso del sistema fotocatalítico requirió de un protocolo de medición con el propósito de utilizar condiciones experimentales constantes. El protocolo del análisis de la composición de la mezcla reactiva durante los experimentos fotocatalíticos se muestra en la Figura 2.10.



**Figura 2.10. Secuencia de los cambios en la concentración de óxido nítrico durante un experimento típico.**

La primera etapa del experimento consistió en introducir el gas al sistema para su medición en el analizador de gases  $\text{NO}_x$  (1). Una vez que la concentración inicial del gas introducido al sistema de medición fue estabilizada, el gas fue introducido al reactor mediante el *by-pass* (2) para establecer el equilibrio de adsorción-desorción entre el gas y la superficie del fotocatalizador (3). Después de un cierto periodo de tiempo, la superficie del fotocatalizador fue saturada de NO y la concentración del gas tendió a estabilizarse. Transcurrido el tiempo necesario para la estabilización de la concentración a su valor inicial, la lámpara fue encendida y la reacción fotocatalítica procedió (4). Lo anterior conllevó a una disminución inmediata de la concentración de NO en los casos que el material probado presentó actividad fotocatalítica. La superficie recubierta con el semiconductor fue irradiada con la fuente de iluminación durante 120 minutos hasta alcanzar el estado estacionario (5).

En los experimentos se consideró la concentración de NO en estado estacionario como la concentración final del gas para evaluar la eficiencia del proceso de conversión de NO por medio de fotocatalisis heterogénea mediante la ecuación 2.5:

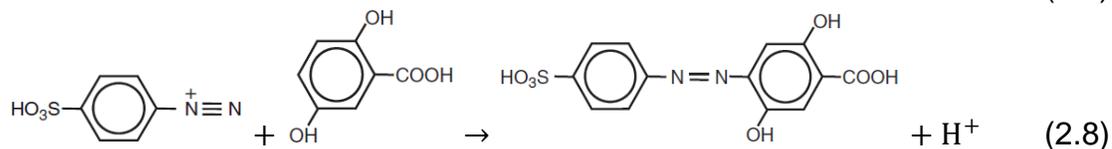
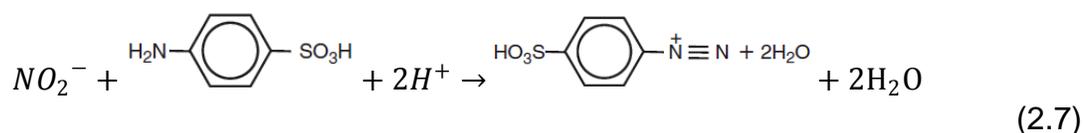
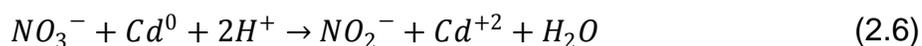
$$\text{Conversión de NO} = \frac{[NO]_{inicial} - [NO]_{final}}{[NO]_{inicial}} \quad (2.5)$$

Donde  $[NO]_{inicial}$  representa el valor de la concentración de NO en ausencia de radiación al inicio del experimento y  $[NO]_{final}$  es el valor de concentración de NO cuando se ha alcanzado el estado estacionario. La ecuación 2.5 también fue utilizada para el cálculo de la conversión de NO al considerar  $[NO]_{final}$  a un tiempo,  $t$  y así, analizar la evolución de la misma durante el transcurso de la reacción.

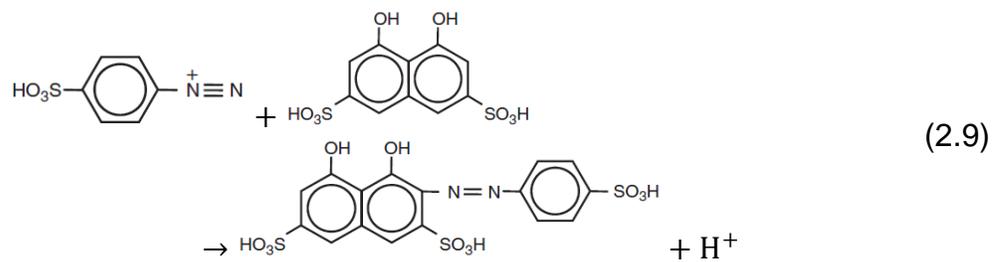
#### 2.1.10. Identificación de los productos de reacción

El seguimiento de la formación de iones  $NO_2^-$  y  $NO_3^-$  como productos finales de la fotooxidación de NO se llevó a cabo mediante un análisis colorimétrico del agua de lavado del fotocatalizador, luego de haber sido utilizado éste en un experimento fotocatalítico. Dado que el método de síntesis de  $TiO_2$  y  $ZnO$  involucra en ambos casos la presencia de nitratos provenientes de reactivos y solventes, se realizaron lavados sucesivos del fotocatalizador previo a su uso en la reacción fotocatalítica para eliminar la presencia de nitritos y nitratos provenientes de otras fuentes. Los lavados del fotocatalizador fueron realizados hasta que la masa acumulada de iones  $NO_2^-/NO_3^-$  fuera constante luego de al menos 3 lavados consecutivos. Posterior a esto, con el propósito de analizar los productos de reacción se lavó el fotocatalizador depositado en el

substrato de vidrio con 50 mL de agua desionizada. Adicionalmente, los polvos fueron expuestos a radiación ultrasónica durante 30 minutos para luego ser centrifugados. La solución obtenida fue extraída para la identificación y cuantificación de iones nitrato y nitrito como productos de la reacción fotocatalítica en un colorímetro portátil DR/890 (Hach, Ins). El método se basa en una reducción química de iones nitrato a nitrito, utilizando cadmio como catalizador en medio ácido (ecuación 2.6). Los iones nitrito producidos en la reacción anterior reaccionan con ácido sulfanílico para formar una sal de diazonio (ecuación 2.7). Posteriormente, la sal de diazonio al estar en contacto con ácido gentísico produce una solución color ámbar (ecuación 2.8). La intensidad de color producido es directamente proporcional a la concentración de nitratos en la solución.



La identificación de nitritos se llevó a cabo mediante el método de diazotación. En este método los iones nitrito reaccionan con ácido sulfanílico para formar una sal de diazonio, del mismo modo que ocurre en el método anterior (ecuación 2.7). Enseguida, la sal de diazonio reacciona con ácido cromotrópico para producir un complejo de color rojizo (ecuación 2.9). La intensidad de color del complejo producido es directamente proporcional a la cantidad de nitritos presentes en la solución analizada.



## 2.2. Síntesis de óxidos semiconductores

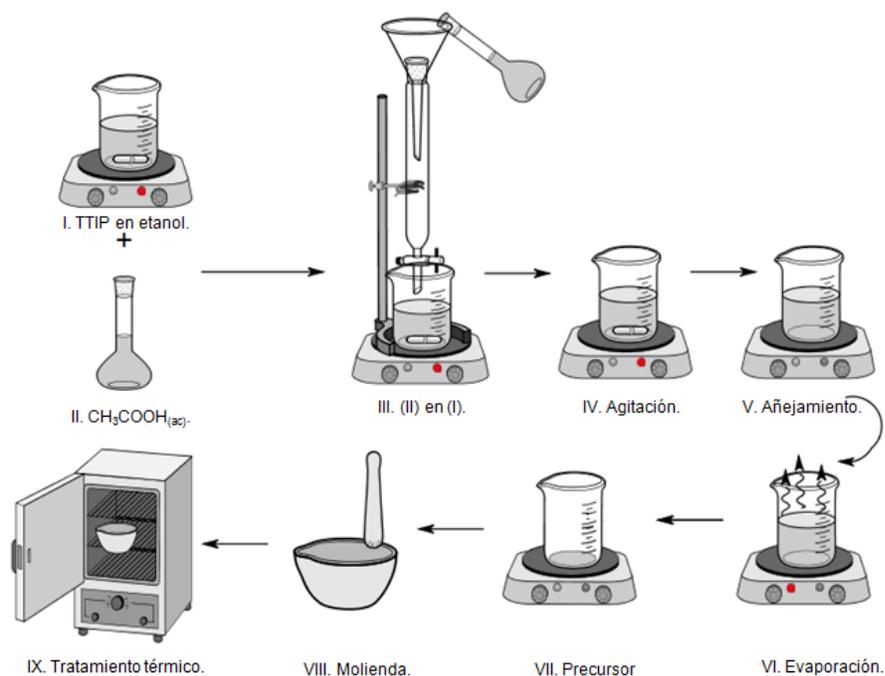
### 2.2.1. Síntesis de $TiO_2$

La síntesis de  $TiO_2$  se llevó a cabo mediante el método sol-gel. Los reactivos de partida que se utilizaron fueron tetraisopropóxido de titanio ( $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ ) TTIP (Aldrich, 97%), etanol anhidro ( $CH_3CH_2OH$ ) (DEQ, 99%), ácido acético glacial ( $CH_3COOH$ ) (J. T. Baker, 99%) y agua desionizada ( $H_2O$ ). Las cantidades de los reactivos involucrados fueron modificadas con el fin de obtener las condiciones óptimas para la preparación del fotocatalizador. En general, el método sol-gel seguido implicó la preparación de dos soluciones acuosas por separado:

- I. 0.01 moles de TTIP fueron disueltos en tres diferentes volúmenes de etanol (10, 20 y 30 mL) para obtener soluciones 1, 0.5 y 0.3 M de TTIP. La solución se mantuvo con agitación moderada durante 30 minutos y fue cubierta con papel parafilm para evitar la hidrólisis del alcóxido.
- II. 5, 10 y 20 mL de ácido acético glacial fueron disueltos en agua destilada para lograr un volumen final de 100 mL de solución. La solución se mantuvo en agitación vigorosa durante 30 minutos.

Luego de transcurrido el tiempo de disolución necesario, la solución (II) se añadió gota a gota a la solución de TTIP (I) con el fin de realizar las reacciones de hidrólisis y condensación del isopropóxido de titanio. La solución resultante fue mantenida en agitación durante 1 hora y posteriormente fue añejada durante 1 día a temperatura ambiente. Terminado el añejamiento, la solución fue calentada a  $100^\circ C$  en una plancha eléctrica favoreciendo una lenta

evaporación del solvente, hasta la formación de cristales de color blanquecinos, los cuales fueron utilizados como precursor de  $\text{TiO}_2$ . Con el fin de eliminar subproductos de reacción y favorecer la formación cristalina del polimorfo de  $\text{TiO}_2$  anatasa, los cristales fueron molidos y tratados térmicamente en aire a 300, 400 y 500°C por 24 h con una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . La Figura 2.11 muestra de manera esquemática el proceso de síntesis de  $\text{TiO}_2$  mediante el método sol-gel.



**Figura 2.11. Esquema experimental de la síntesis de  $\text{TiO}_2$  mediante el método sol-gel.**

Se utilizó el programa de computo *Minitab* para el diseño de experimentos mediante la modificación en las condiciones de síntesis de  $\text{TiO}_2$  por el método sol-gel (véase Tabla 2.2). El programa de computo proporciona un orden aleatorizado de las condiciones de síntesis debido a que sin la

aleatorización se corre el riesgo de que los resultados obtenidos reflejen cambios desconocidos en el método de preparación con el tiempo.

**Tabla 2.2. Diseño de experimentos de las condiciones de síntesis de TiO<sub>2</sub> mediante el método sol-gel.**

Muestra de TiO <sub>2</sub>	V C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O (mL)	V C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (mL)	T(°C)
1	10	10	500
2	10	5	500
3	30	5	400
4	30	10	400
5	10	10	400
6	30	10	300
7	10	20	400
8	20	5	300
9	30	20	300
10	30	20	500
11	30	20	400
12	20	10	500
13	20	10	400
14	30	5	300
15	20	20	400
16	20	10	300
17	10	5	400
18	20	20	500
19	10	20	500
20	20	5	500
21	10	5	300
22	20	5	400

23	30	10	500
24	30	5	500
25	20	20	300
26	10	20	300
27	10	10	300

Una vez realizada la caracterización correspondiente de los óxidos sintetizados se realizaron diagramas de Pareto, interacciones y medias ajustadas para determinar la relación entre las condiciones de síntesis de  $\text{TiO}_2$  y las propiedades físicas de los óxidos, así como el grado de conversión de NO alcanzado cuando las muestras fueron utilizadas como fotocatalizadores en la oxidación fotocatalítica de gases  $\text{NO}_x$ . Las propiedades físicas analizadas como respuesta fueron tamaño de cristalito y partícula, energía de banda prohibida y área superficial.

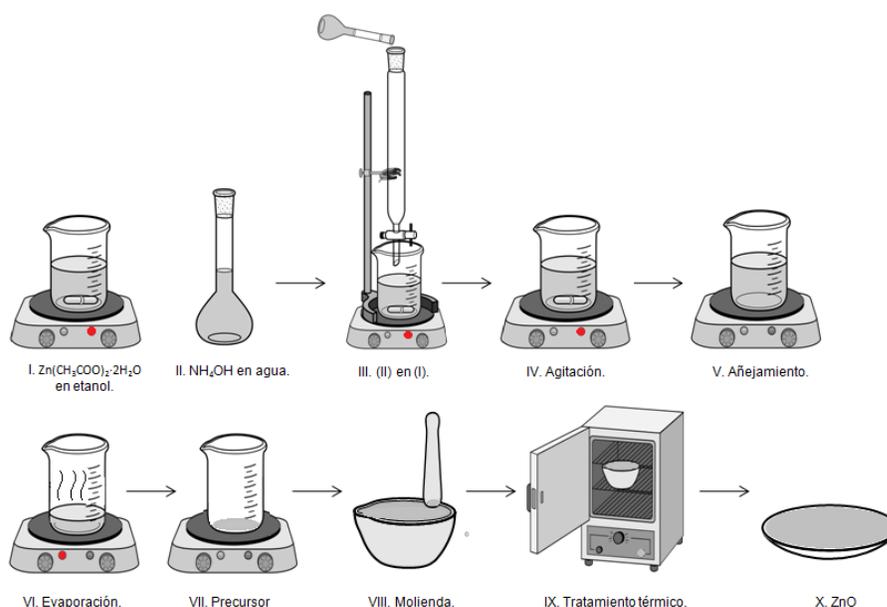
### 2.2.2. Síntesis de ZnO

El óxido de zinc fue sintetizado mediante el método sol-gel. Los reactivos utilizados fueron acetato de zinc ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (DEQ, 99%), etanol anhidro ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) (DEQ, 99%), hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) (DEQ, 26%) y agua destilada ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Del mismo modo que en la síntesis de  $\text{TiO}_2$ , la concentración de los reactivos involucrados fue modificada para su posterior optimización. Para la síntesis se prepararon dos soluciones:

- I. 0.001, 0.005 y 0.01 moles de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  fueron disueltos en 50 mL de etanol bajo agitación magnética durante 30 minutos para obtener soluciones con concentración 0.02, 0.1 y 0.2 M, respectivamente.

II. 0.8, 2.0 y 8.2 M de  $\text{NH}_4\text{OH}$  en agua destilada.

La solución (II) fue vertida gota a gota en la solución (I) manteniendo una agitación vigorosa durante 1 hora. La mezcla resultante fue añejada durante 1 día a temperatura ambiente. Posteriormente, el solvente fue evaporado a  $100^\circ\text{C}$  hasta la obtención de un sólido blanco (precursor). Dicho precursor fue tratado térmicamente a  $300^\circ\text{C}$  durante 24 horas y posteriormente fue enfriado a temperatura ambiente. La Figura 2.12 muestra a modo de esquema el proceso de síntesis de  $\text{ZnO}$  mediante el método de sol-gel.



**Figura 2.12. Esquema experimental de la síntesis de  $\text{ZnO}$  mediante el método sol-gel.**

Del mismo modo que en la síntesis de  $\text{TiO}_2$ , se eligió el software *Minitab* para el diseño de experimentos y análisis de resultados. Las propiedades físicas que fueron seleccionadas como respuesta para su posterior análisis

fueron las mismas que en el caso del  $\text{TiO}_2$  (tamaño de cristalito y partícula, energía de banda prohibida y área superficial). La Tabla 2.3 muestra las condiciones de preparación del ZnO mediante el método sol-gel.

**Tabla 2.3. Diseño de experimentos de las condiciones de síntesis de ZnO mediante el método sol-gel.**

Muestra de ZnO	$\text{NH}_4\text{OH}$ (M)	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M)
1	8.2	0.20
2	2.0	0.20
3	0.8	0.02
4	8.2	0.02
5	2.0	0.10
6	8.2	0.10
7	0.8	0.10
8	0.8	0.20
9	2.0	0.02

## 2.3. Caracterización de los óxidos semiconductores

### 2.3.1. Difracción de rayos-X en polvo

La caracterización estructural de los óxidos semiconductores sintetizados se realizó mediante difracción de rayos-X en polvo, utilizando un difractómetro Bruker D8 Advanced con radiación de Cu K $\alpha$  (40 kV, 30 mA). Las mediciones se hicieron en un intervalo  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $70^\circ$  con un tamaño de paso de  $0.05^\circ$  y un tiempo de 0.5 segundos por cada paso, utilizando un portamuestras de acrílico para la deposición de la muestra.

Una vez obtenido el difractograma correspondiente para los óxidos sintetizados se utilizó la ecuación de Scherrer para la determinación del tamaño de cristalito utilizando la reflexión más intensa del difractograma experimental (ecuación 2.10).

$$L = \frac{0.94\lambda}{B(2\theta)\cos\theta} \quad (2.10)$$

Donde L representa el tamaño de cristalito promedio,  $B(2\theta)$  es el ancho de la reflexión más intensa,  $\theta$  es el ángulo en donde ocurre esta reflexión y  $\lambda$  es la longitud de onda utilizada en la difracción [83].

### 2.3.2. Espectroscopía de reflectancia difusa

Las propiedades ópticas de los óxidos semiconductores fueron determinadas mediante espectroscopía de reflectancia difusa para la evaluación de sus respectivas energías de banda prohibida,  $E_g$ . Para este propósito se utilizó un espectrofotómetro Agilent Technologies UV-vis-NIR modelo Cary 5000 equipado con una esfera de integración. Los óxidos fueron colocados en bolsas de polietileno de 1 cm x 1 cm para su medición, utilizando una bolsa vacía como el blanco de referencia. Para cada muestra se realizó un barrido de longitud de onda ( $\lambda$ ) en el intervalo de 200 a 800 nm. Una vez obtenido el espectro de reflectancia de difusa de los óxidos, y haciendo uso de la ecuación 2.11 se obtuvo la función de remisión de Kubelka-Munk [84].

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \equiv F(R_\infty) \quad (2.11)$$

Donde K y S representan coeficientes de absorción y dispersión del óxido y  $R_\infty$  representa la reflectancia difusa a una longitud dada. Con el objetivo de obtener los valores de la banda de energía prohibida de los óxidos sintetizados se consideró al factor S como constante y se utilizó la ecuación 2.12 para graficar  $[F(R_\infty)hv]^{1/n}$  versus energía del fotón ( $hv$ ). En donde n denota la naturaleza de la transición y es igual a  $\frac{1}{2}$  y 2 para transiciones directas (ZnO) e indirectas ( $TiO_2$ ), respectivamente. El valor de  $E_g$  se obtuvo extrapolando la pendiente de dicha gráfica hacia el eje x, el cual representa la energía del fotón.

$$[F(R_\infty)hv]^{1/n} = C_2(hv - E_g) \quad (2.12)$$

### 2.3.3. Determinación del valor de área superficial

El área superficial de las muestras preparadas fue determinada mediante la técnica BET (Brunauer Emmett Teller) utilizando un equipo Minisorp II (Bel Japan) para realizar isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>. Las muestras fueron des-gasificadas previamente mediante un tratamiento térmico de 100°C a vacío por 24 h. Posteriormente, fueron realizadas isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> gas sobre las muestras a la temperatura de nitrógeno líquido (-196°C). Lo anterior para determinar el volumen de saturación en la monocapa aplicando la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (ecuación 2.13) [85].

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{c - 1}{V_m c} \left( \frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{V_m c} \quad (2.13)$$

La representación gráfica de la ecuación anterior es una línea recta de  $\frac{P}{V(P_0 - P)}$  (y) en función de  $\left( \frac{P}{P_0} \right)$  (x), con pendiente  $\frac{c-1}{V_m c}$  e intersección  $\frac{1}{V_m c}$ , donde c y V<sub>m</sub> son constantes. Para la determinación del área superficial de los óxidos preparados se utilizó un intervalo de presión relativa de 0.05 a 0.3 cuando el coeficiente de correlación fue ~0.9999.

### 2.3.4. Microscopía electrónica de barrido

La caracterización morfológica de las partículas de los óxidos de TiO<sub>2</sub> y ZnO sintetizados se llevó a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo, modelo NOVA NanoSEM 200 (FEI). Las condiciones de trabajo para las muestras de los óxidos semiconductores fueron

a bajo vacío con un voltaje máximo de 10 kV. Las muestras semiconductoras fueron preparadas colocando el polvo sobre una cinta conductora de grafito.

### *2.3.5. Microscopía electrónica de transmisión*

La morfología de muestras representativas de  $\text{TiO}_2$  y ZnO fue observada mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). Para ello se utilizó un microscopio FEI modelo TITAN G2 80-300 con un voltaje de aceleración de 300 kV. Las muestras semiconductoras fueron dispersadas en etanol y colocadas en rejillas de cobre recubiertas de carbono.

## CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### TiO<sub>2</sub>

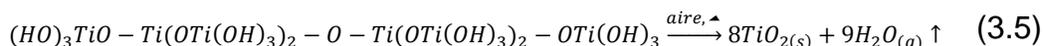
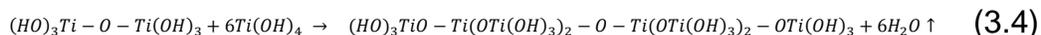
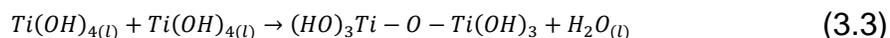
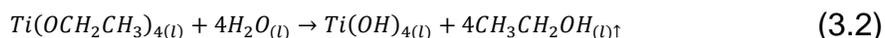
#### 3.1. Síntesis de TiO<sub>2</sub>

La síntesis de TiO<sub>2</sub> se llevó a cabo modificando diversas condiciones experimentales, ya que éstas impactan considerablemente en las propiedades fisicoquímicas finales del óxido. A manera de ejemplo, Kesmez y colaboradores estudiaron el efecto de modificar las cantidades de ácido nítrico y etanol durante la síntesis de SiO<sub>2</sub> mediante el método sol-gel [86]. De acuerdo a sus resultados, una menor cantidad de ácido en el medio reactivo produjo un mayor tamaño de partícula del óxido, producto de la inhibición de la reacción de condensación del alcóxido. Por otra parte, el incremento de la cantidad de alcohol en el medio de reacción provocó un aumento en el tamaño de partícula, debido a la disminución de agua disponible para participar en la hidrólisis. El efecto del tipo de alcohol usado en la formación de cierto tipo de porosidad lo estudiaron Chang y colaboradores, cuyos resultados mostraron una disminución en la velocidad de la reacción de hidrólisis a medida que se incrementó el alcohol en el medio durante la síntesis de TiO<sub>2</sub> por el método sol-gel [87].

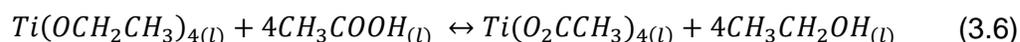
En la presente investigación se exploró el efecto de modificar la cantidad y tipo de ácido, cantidad de alcohol y temperatura de calcinación en las propiedades fisicoquímicas finales de TiO<sub>2</sub>, así como el impacto de éstas en la actividad fotocatalítica del óxido. Los volúmenes añadidos de alcohol y ácido en

el medio reactivo fluctuaron de 10 a 30 mL y de 5 a 20 mL, respectivamente. Asimismo, la temperatura del tratamiento térmico final fue de 300 a 500°C. La Tabla 1.2 anteriormente presentada describe la totalidad de las muestras preparadas de acuerdo a las diferentes variables experimentales.

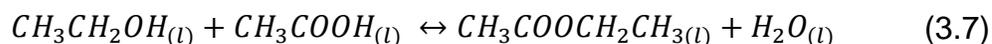
El óxido de titanio, TiO<sub>2</sub>, fue sintetizado mediante el método sol-gel con la finalidad de obtener polvos de alta pureza, morfología homogénea así como un alto valor de área superficial, evitando al mismo tiempo el uso de altas temperaturas de reacción como las utilizadas en los métodos de síntesis tradicionales. La primera etapa de la síntesis de TiO<sub>2</sub> consistió en la obtención del sol, el cual se formó mezclando el alcóxido de titanio con etanol (ecuación 3.1). En este paso, el grupo etóxido del alcohol agregado reemplaza los cuatro grupos isopropóxido unidos al átomo de titanio en la molécula de TTIP y ocurre una alcoholisis [88]. Posteriormente, el tetraetóxido de titanio formado (Ti(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) es hidrolizado por reacción con agua para la formación de tetrahidróxido de titanio (Ti(OH)<sub>4</sub>) y etanol (ecuación 3.2). El tetrahidróxido de titanio producido experimenta una reacción de condensación formando unión estiloxano (-Ti-O-Ti-) con la consecuente formación de moléculas de agua (ecuación 3.3). La unión posterior de moléculas de tetrahidróxido de titanio a la molécula de uniones tiloxano ocurre mediante una reacción de policondensación (ecuación 3.4) [89]. Finalmente, después del tratamiento térmico el átomo de titanio se enlaza a dos átomos de oxígeno y se produce el óxido cristalino de TiO<sub>2</sub> (ecuación 3.5).



En presencia de ciertos ácidos, el grupo etoxi se protona eliminando el requerimiento de transferencia de un protón de la molécula de agua hacia el grupo etoxi durante la hidrólisis (ecuación 3.2). Paralelamente, la adición de ácido al medio reactivo promueve la formación de  $TiO_2$  mediante la introducción de grupos funcionales que son fácilmente removidos de la red inorgánica. Particularmente, en presencia de ácido acético, el grupo etoxi enlazado con el átomo de titanio puede ser fácilmente removido por grupos acetato ( $CH_3COO^-$ ) creando el acetato de titanio, el cual tiene una reactividad menor que la del alcóxido de titanio (ecuación 3.6).



Los grupos etoxi liberados son introducidos en la solución como etanol ( $CH_3CH_2OH$ ) (ecuación 3.6) y reaccionan con el grupo acetato del ácido acético que ha quedado sin reaccionar para producir acetato de etilo ( $CH_3COOCH_2CH_3$ ) y agua (ecuación 3.7) [90]. El agua que se produce en la ecuación 3.7 está disponible para participar en la reacción de hidrólisis promoviendo la formación de una mayor cantidad de tetrahidróxido de titanio, el cual posteriormente condensa para la formación de la red Ti-O-Ti (ecuación 3.3). Durante el tratamiento térmico final (ecuación 3.5), los productos de reacción antes mencionados son removidos mediante oxidación produciendo durante este proceso poros en la red inorgánica. Cabe señalar que el uso de ácidos orgánicos durante el método sol-gel proporciona una gran ventaja en la obtención de óxidos con mayor pureza debido a su naturaleza orgánica y a su fácil remoción de la red generada.



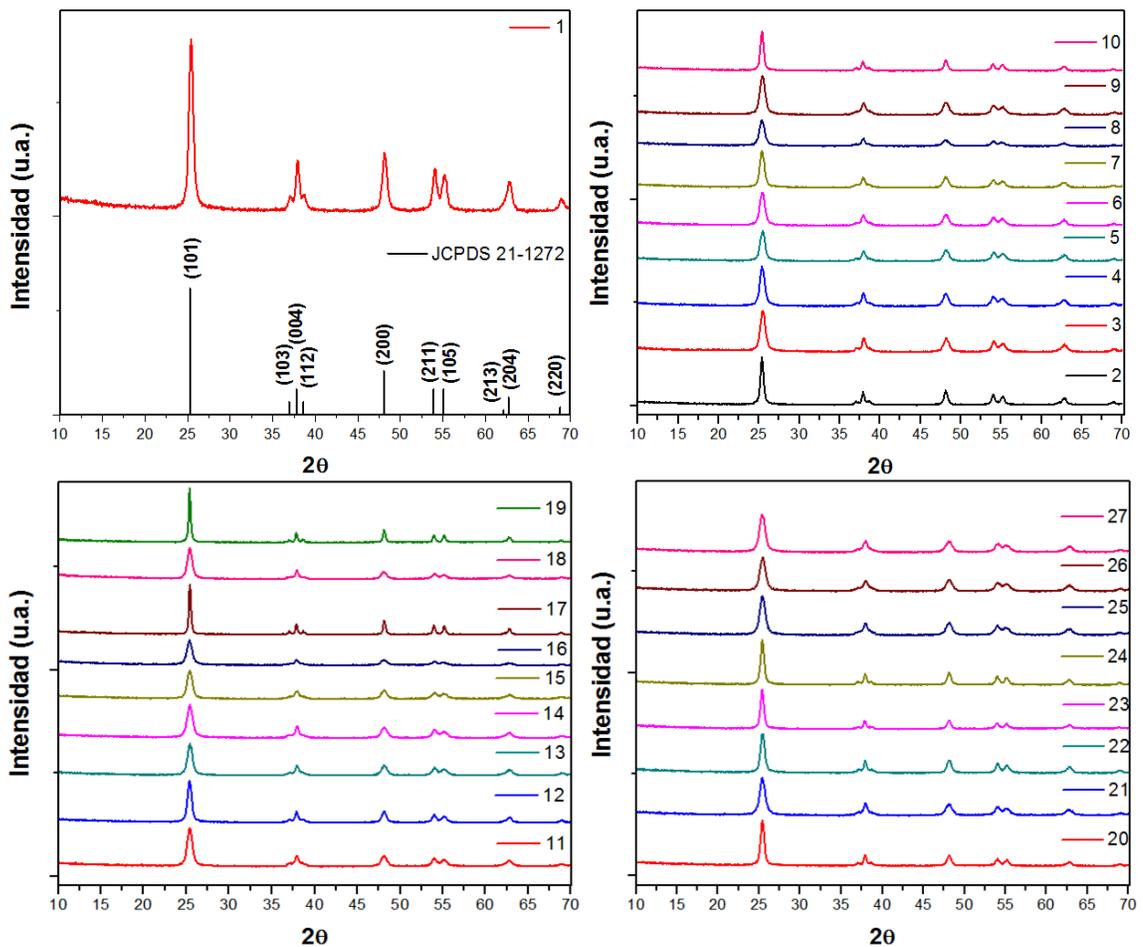
## 3.2. Caracterización

### 3.2.1. Difracción de rayos-X en polvo

Las muestras de óxido de titanio sintetizadas mediante el método sol-gel fueron caracterizadas estructuralmente por la técnica de difracción de rayos-X en polvo, y sus respectivos difractogramas son mostrados en la Figura 3.1. Como se observa, en las 27 muestras preparadas de acuerdo al diseño experimental la totalidad de las líneas de difracción concordaron con las correspondientes al polimorfo anatasa de  $\text{TiO}_2$  de acuerdo a la base de datos del JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) No. 21-1272, indicando que los óxidos fueron obtenidos de forma pura al nivel de resolución de la difracción de rayos-X.

A partir del análisis de los difractogramas obtenidos se apreciaron diferencias en la cristalinidad de las muestras, así como diferencias en el tamaño de cristalito de los óxidos obtenidos de acuerdo a la ecuación de Scherrer. En particular, la muestra E-19 presentó la mayor cristalinidad con líneas de difracción bien definidas y de alta intensidad. De acuerdo al perfil de los difractogramas obtenidos, altas temperaturas de calcinación ( $500^\circ\text{C}$ ) favorecieron el crecimiento del tamaño de cristalito de  $\text{TiO}_2$  ( $>30$  nm) probablemente debido a la coalescencia de partículas producto de un proceso de sinterización (muestras E-1, E-2, E-10, E-12, E-18-20, E-23 y E-24). Por otra parte, bajas temperaturas de calcinación ( $300^\circ\text{C}$ ) favorecieron la formación de muestras con baja cristalinidad, siendo la muestra E-16 la que presentó menor intensidad en sus líneas de difracción. El tamaño de cristalito calculado mediante la ecuación de Scherrer para cada muestra analizada se presenta en la Tabla 3.1. Es importante destacar que los valores de tamaño de cristalito obtenidos representan un valor mínimo, ya que para estos cálculos se

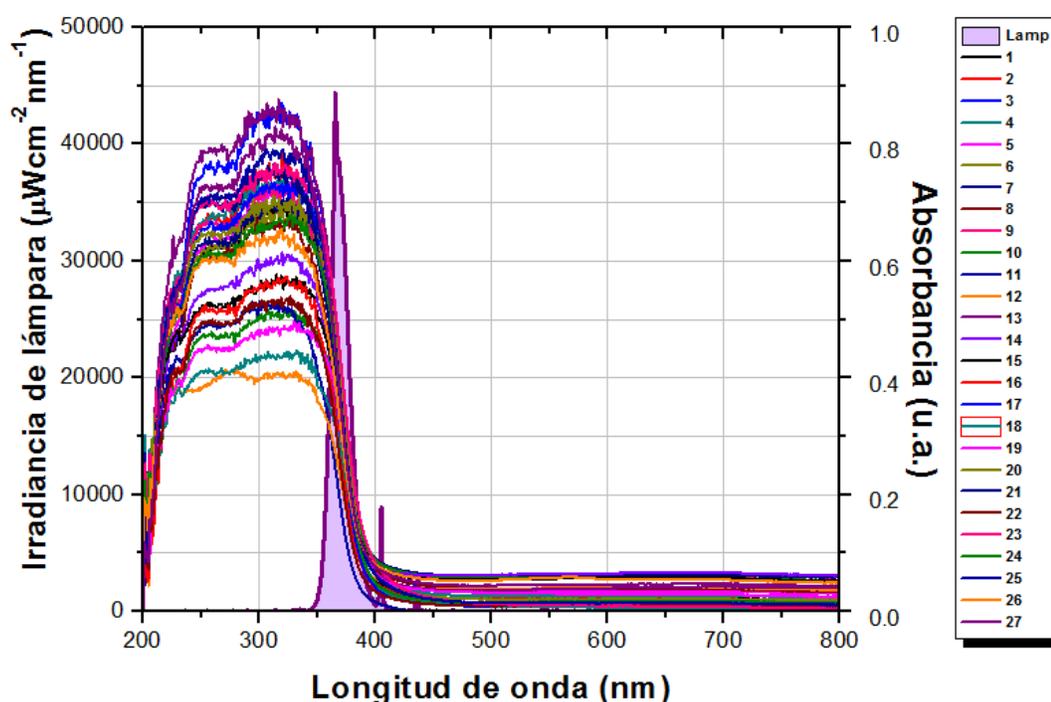
desconoció el valor de  $\beta$  proveniente del instrumento, el cual de acuerdo a la ecuación de Scherrer debe ser restado al valor de  $\beta$  experimental. En todo caso, y dado que la totalidad de los difractogramas fueron obtenidos del mismo instrumento, los datos permiten observar una correlación del tamaño relativo de cristalito entre las muestras preparadas. Los valores de tamaño de cristalito resultantes oscilaron entre 20 y 69 nm, los cuales correspondieron con las muestras E-26 y E-19, respectivamente.



**Figura 3.1. Difractogramas de  $\text{TiO}_2$  sintetizado mediante el método sol-gel bajo las condiciones experimentales descritas en la Tabla 1.2.**

### 3.2.2. Espectroscopía de reflectancia difusa

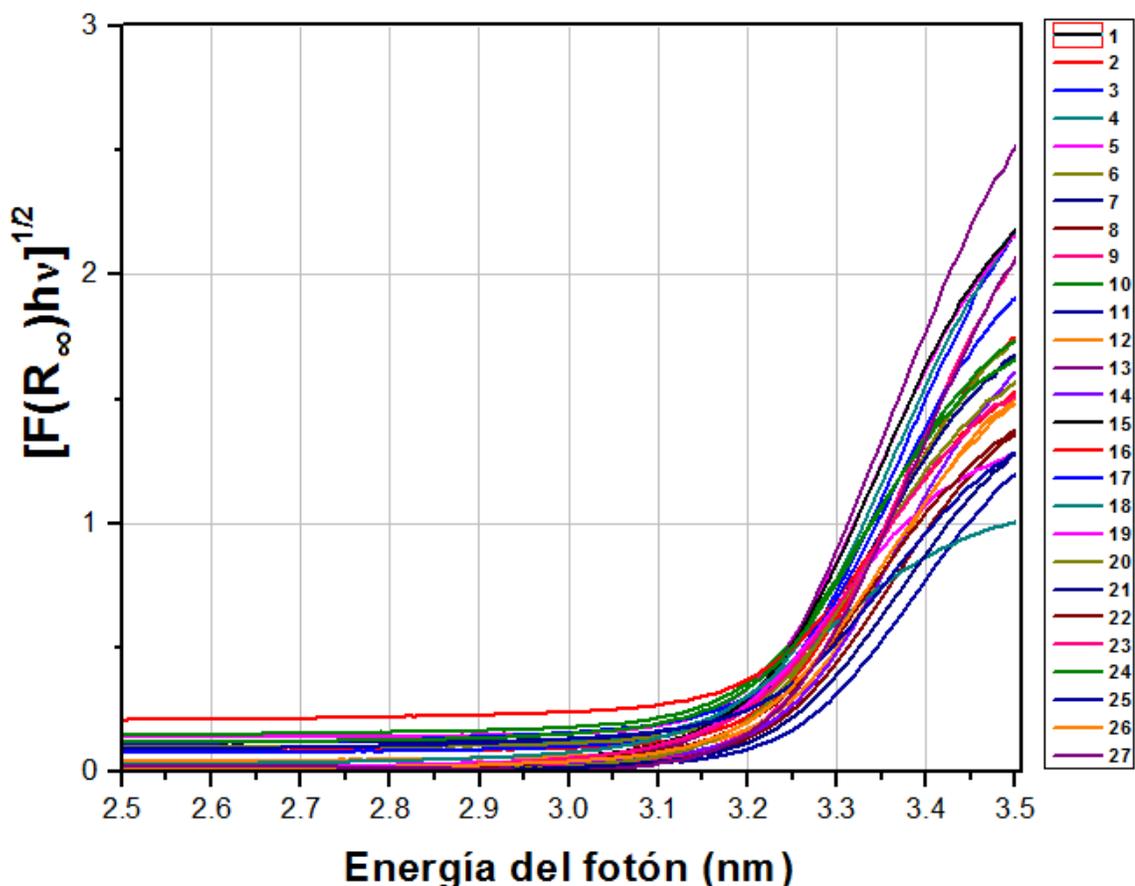
Con el objetivo de determinar el valor de la banda de energía prohibida de las muestras sintetizadas se tomaron los correspondientes espectros de reflectancia difusa en el intervalo de 200 a 800 nm. Como se observa en la Figura 3.2, todas las muestras absorbieron por debajo de 400 nm, lo que indica que la activación del semiconductor se da por absorción de la radiación ultravioleta (UV) del espectro electromagnético. En base al perfil de los espectros de absorción de las 27 muestras sintetizadas y a la zona UV del espectro solar que irradia la Tierra, se eligió una lámpara UV para experimentos fotocatalíticos cuyo espectro de emisión permitiera la activación de la muestras, como se describió en la parte experimental, véase la Figura 3.2.



**Figura 3.2. Espectros de absorción de TiO<sub>2</sub> sintetizado por sol-gel bajo distintas condiciones experimentales y espectro de emisión de la fuente de radiación UV.**

La absorción de radiación por parte de las muestras resulta fundamental para iniciar el proceso fotocatalítico debido a que es el proceso promotor de la generación del par hueco-electrón. Por lo anterior se analizó la diferencia en la cantidad de radiación absorbida por parte de las 27 muestras de TiO<sub>2</sub>. En general, las muestras tratadas térmicamente a menor temperatura (300°C) mostraron una mayor cantidad de radiación absorbida a 365 nm debido probablemente a su menor tamaño de cristalito. Asimismo, las muestras preparadas con bajos volúmenes de ácido (5 mL) presentaron regularmente una alta absorción de radiación en comparación a las muestras restantes. Las muestras E-12 y E-13 absorbieron la menor y mayor cantidad de radiación UV respectivamente.

El cálculo del valor de la banda de energía prohibida ( $E_g$ ) se realizó utilizando la función de remisión de Kubelka-Munk (sección 2.3.3). La Figura 3.3 muestra el espectro de reflectancia difusa transformado con la función de remisión de Kubelka-Munk versus la energía de fotón. La Tabla 3.1 muestra los valores obtenidos para las 27 muestras de TiO<sub>2</sub> sintetizadas mediante diferentes condiciones experimentales.



**Figura 3.3. Espectros de reflectancia de muestras de TiO<sub>2</sub> transformados con la función de Kubelka-Munk en función de la energía del fotón.**

Como se observa en la Tabla 3.1, los valores de  $E_g$  variaron entre los valores muy cercanos de 3.15 a 3.23 eV. Los valores obtenidos concuerdan con los reportados en la bibliografía, los cuales fluctúan entre 3.10 y 3.60 eV [90-92]. Dada la similitud de los valores de  $E_g$  obtenidos en las 27 muestras sintetizadas, es difícil establecer si existe una correlación con alguna otra propiedad o su dependencia con ciertas condiciones experimentales de síntesis. Entendiendo este hecho, se puede observar un ligero aumento en el valor de  $E_g$  al disminuir el tamaño de cristalito, indicativo de un ligero corrimiento en la absorción de energía por parte del óxido hacia valores menores de longitud de onda.

**Tabla 3.1. Propiedades físicas de TiO<sub>2</sub> preparado mediante diferentes condiciones experimentales por el método sol-gel.**

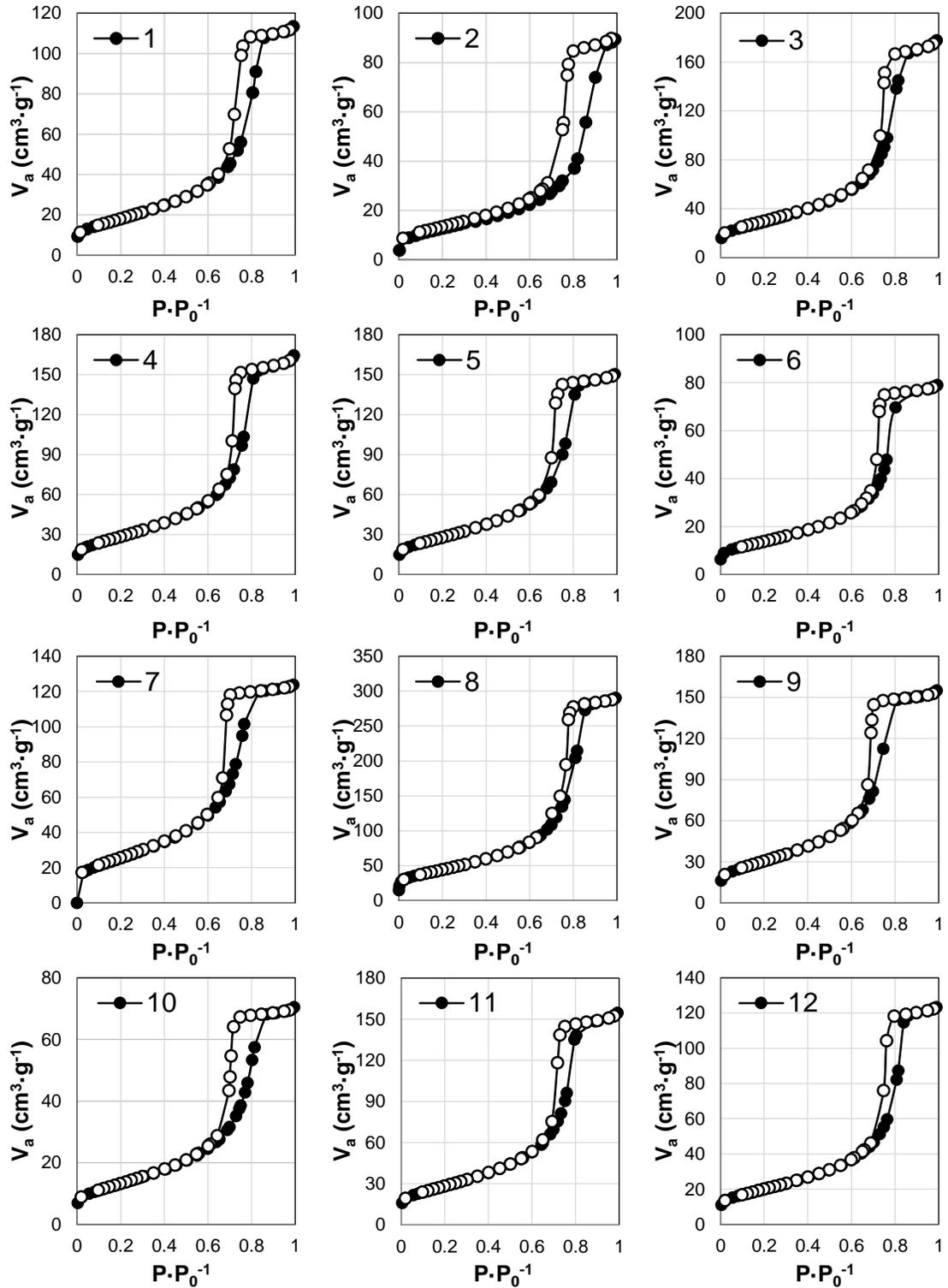
Muestra de TiO <sub>2</sub>	Tamaño de cristalito (nm)	Tamaño de partícula*	Band gap (eV)	Área superficial (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
1	29.2	35.8	3.20	67.1
2	38.8	25.2	3.19	48.3
3	21.9	31.7	3.20	106.3
4	23.9	20.1	3.19	104.6
5	23.3	26.1	3.20	101.4
6	22.5	21.8	3.19	104.4
7	24.2	17.4	3.18	92.3
8	21.1	18.1	3.21	160.0
9	21.7	14.0	3.20	111.4
10	35.4	26.0	3.17	48.1
11	23.9	21.8	3.22	102.0
12	28.9	31.8	3.20	72.3
13	24.2	35.4	3.20	96.4
14	21.9	24.6	3.21	113.1
15	23.7	20.5	3.19	87.3
16	22.5	24.8	3.18	107.0
17	25.4	44.2	3.17	91.4
18	60.6	44.3	3.15	13.5
19	69.1	63.2	3.19	151.8
20	32.9	31.9	3.19	65.9
21	22.1	28.6	3.21	117.1
22	28.5	23.4	3.18	78.0
23	35.8	28.1	3.16	57.7
24	34.8	25.4	3.16	61.6
25	21.1	20.7	3.18	121.7
26	20.2	21.5	3.18	122.7
27	20.4	18.6	3.23	122.8

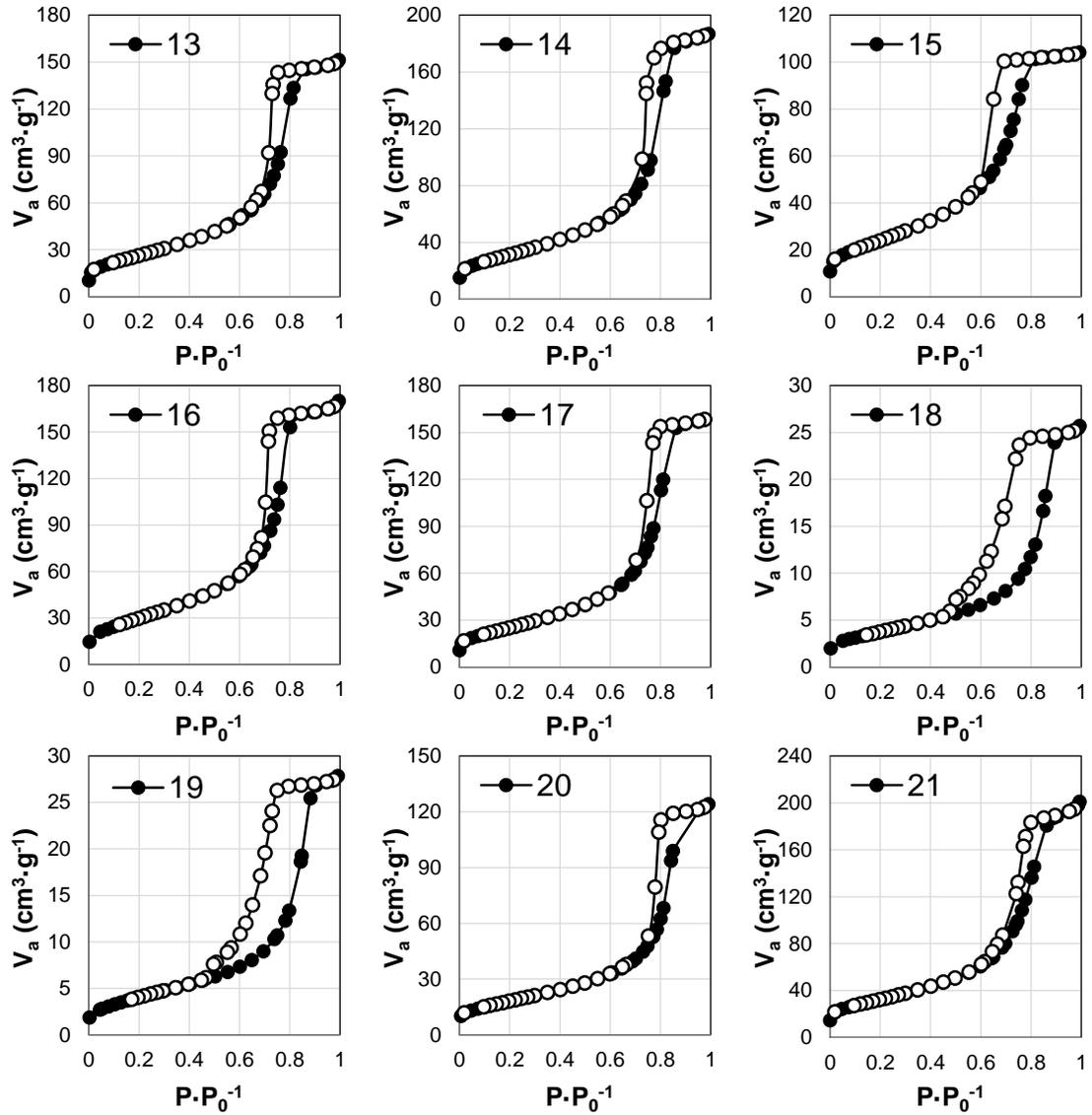
\* Valor promedio.

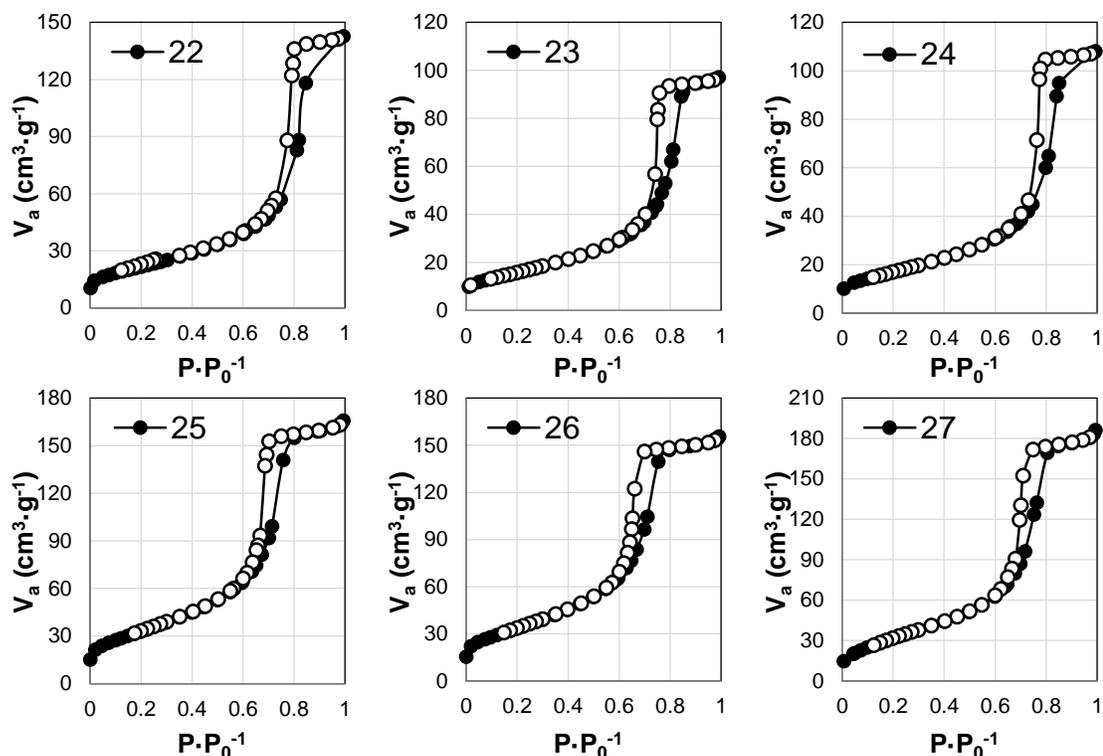
### 3.2.3. Determinación del valor de área superficial BET

En la Figura 3.4 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de las muestras sintetizadas de TiO<sub>2</sub>. De acuerdo a la clasificación de isotermas de adsorción-desorción, el perfil de las curvas obtenidas es característico de materiales mesoporosos con tamaños de poro menores a 10 nm. De entre estos materiales porosos, las muestras E-2, E-18 y E-19 desarrollaron una histéresis mayor, lo cual puede estar asociado a un menor tamaño de poro, provocando en su interior una menor presión de evaporación y por lo tanto un ciclo de histéresis más ancho.

La formación de mesoporosidad en las muestras de TiO<sub>2</sub> sintetizadas por el método sol-gel puede estar asociada a la formación de cadenas poliméricas con una ramificación y entrecruzamiento significativo, ya que bajo estas condiciones el gel obtenido es estructuralmente rígido lo que genera mesoporos después del tratamiento térmico [93]. Por lo contrario, si el entrecruzamiento y ramificación de las cadenas poliméricas es bajo, el gel producido es estructuralmente débil y colapsa después del tratamiento térmico produciendo microporos, lo cual no se observó en las muestras sintetizadas.





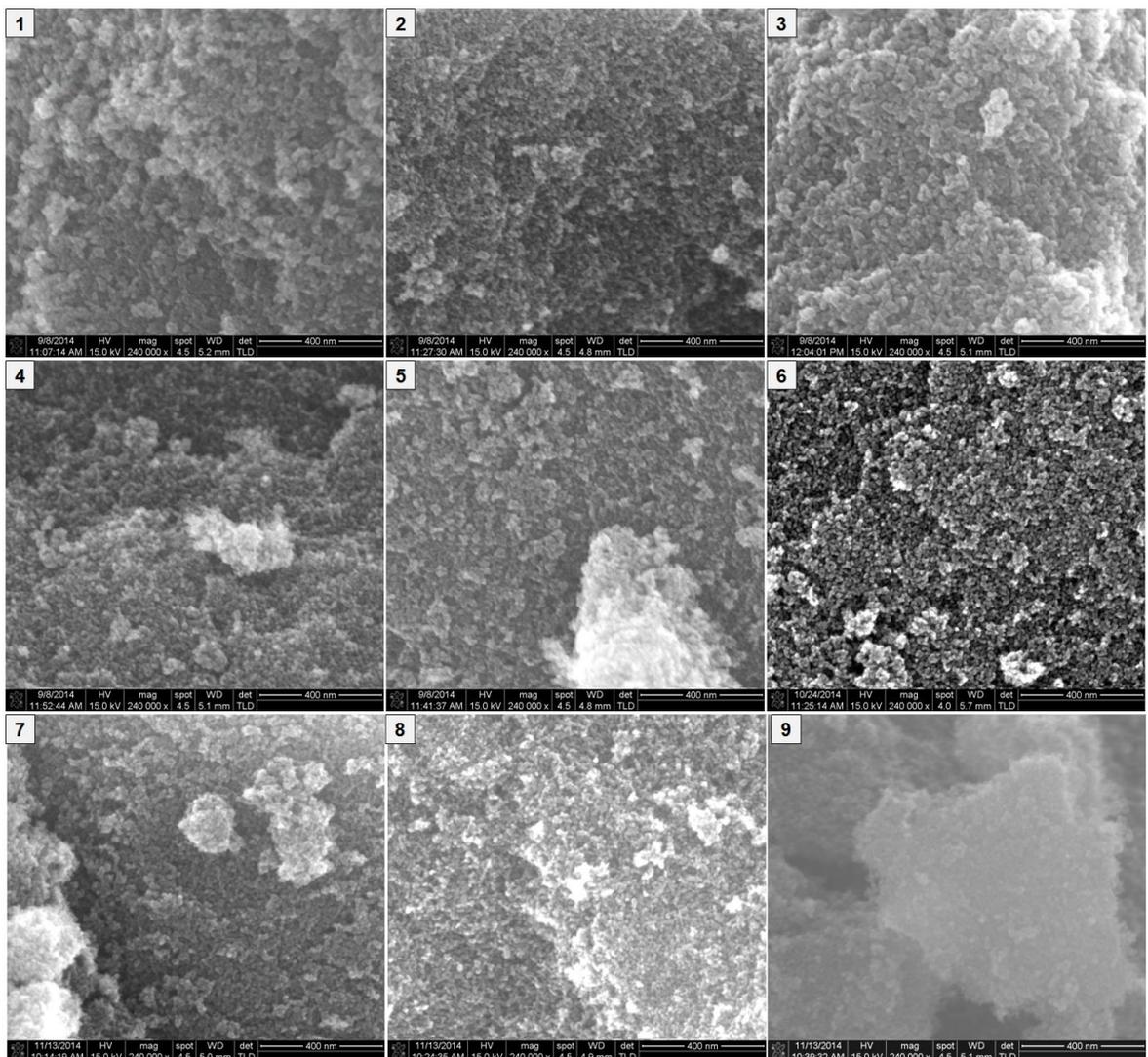


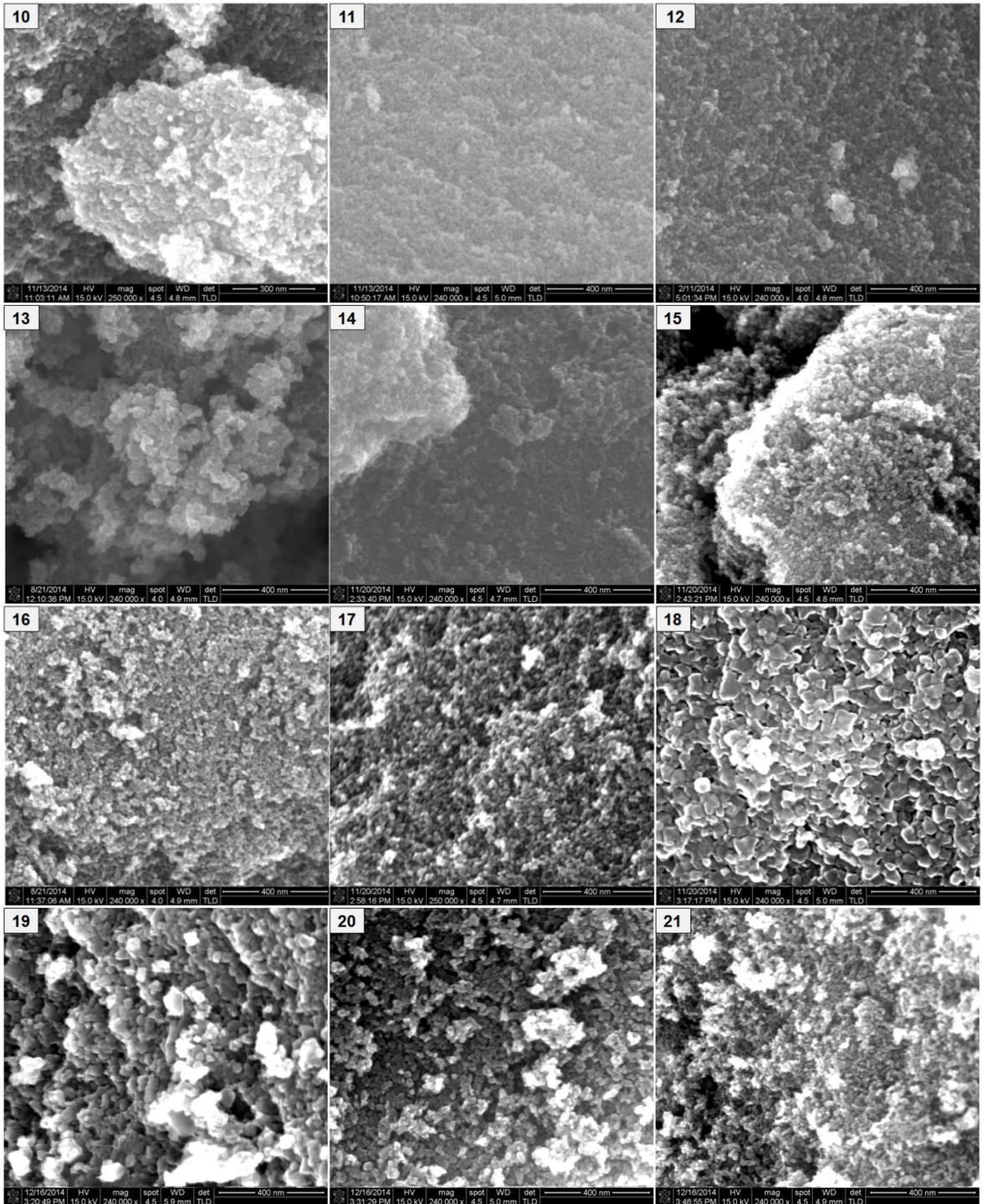
**Figura 3.4. Isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  de muestras de  $\text{TiO}_2$  obtenidas bajo diferentes condiciones experimentales (● adsorción, o desorción).**

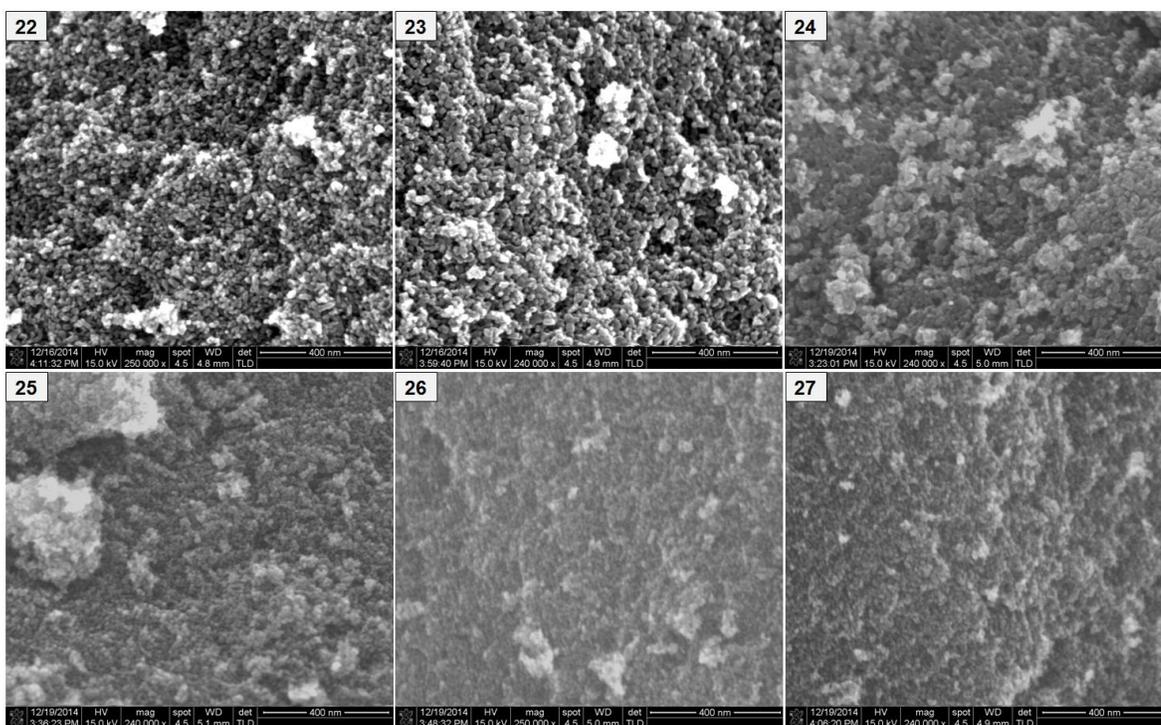
Los valores de área superficial de las muestras de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas por el método sol-gel se presentan en la Tabla 3.1. El área superficial se vio afectada por la temperatura del tratamiento térmico, siendo ésta generalmente mayor al utilizar la temperatura más baja ( $300^\circ\text{C}$ ). Las muestras tratadas térmicamente a  $300^\circ\text{C}$  alcanzaron valores de área superficial  $>100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , cuyo valor máximo lo obtuvo la muestra E-8 con un valor igual a  $160 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . El efecto negativo del aumento de la temperatura sobre el área superficial se asocia al crecimiento de las partículas producto de la interacción que existe entre ellas, disminuyendo de ese modo su energía superficial.

### 3.2.4. Microscopía electrónica de barrido

El análisis morfológico de las muestras de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas mediante el método sol-gel fue realizado mediante microscopía electrónica de barrido. En términos generales, las muestras desarrollaron una morfología heterogénea en forma de esferas irregulares de diferente diámetro, como lo demuestran en la Figura 3.5 algunas imágenes representativas de cada una de las 27 muestras sintetizadas.



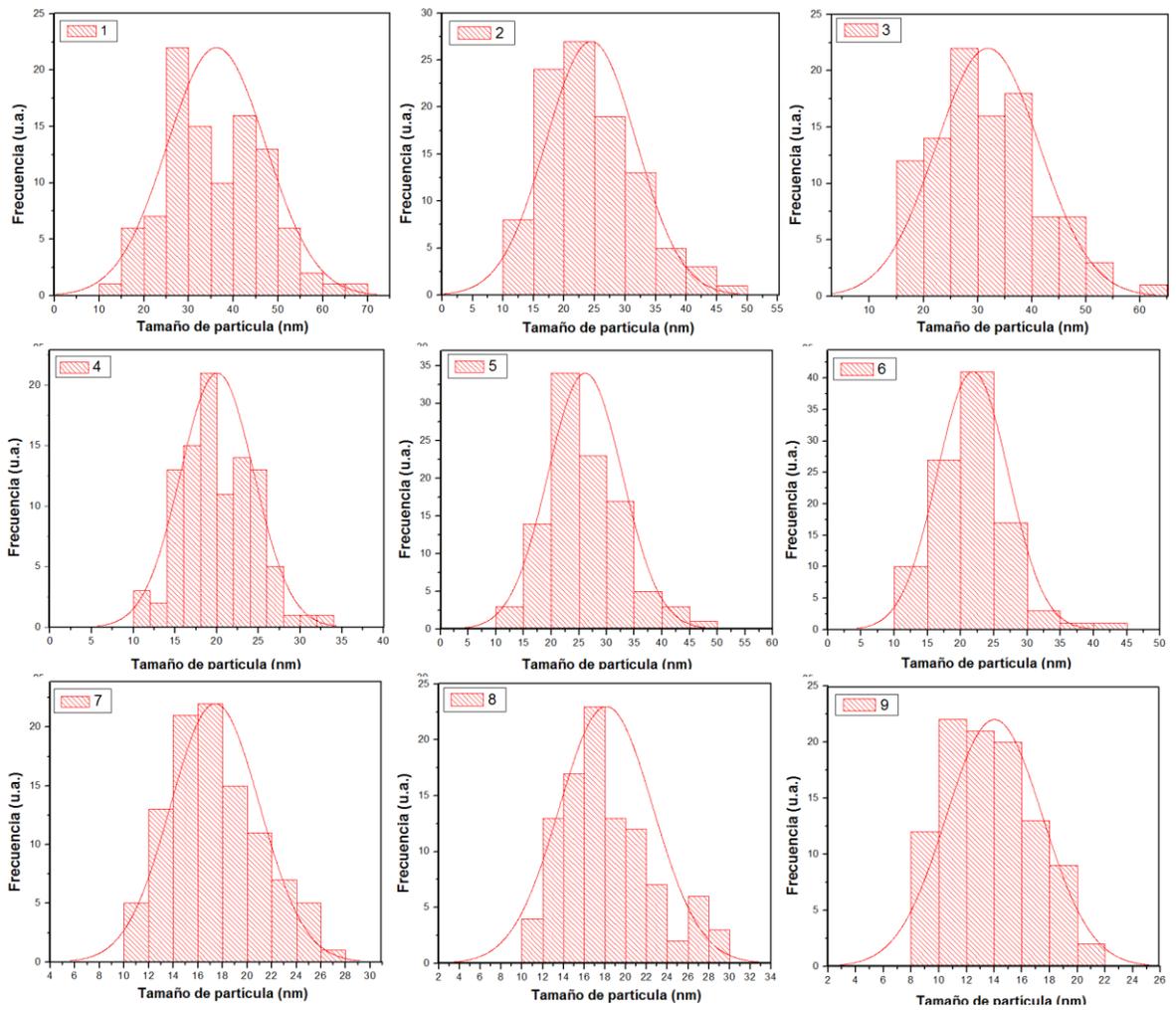


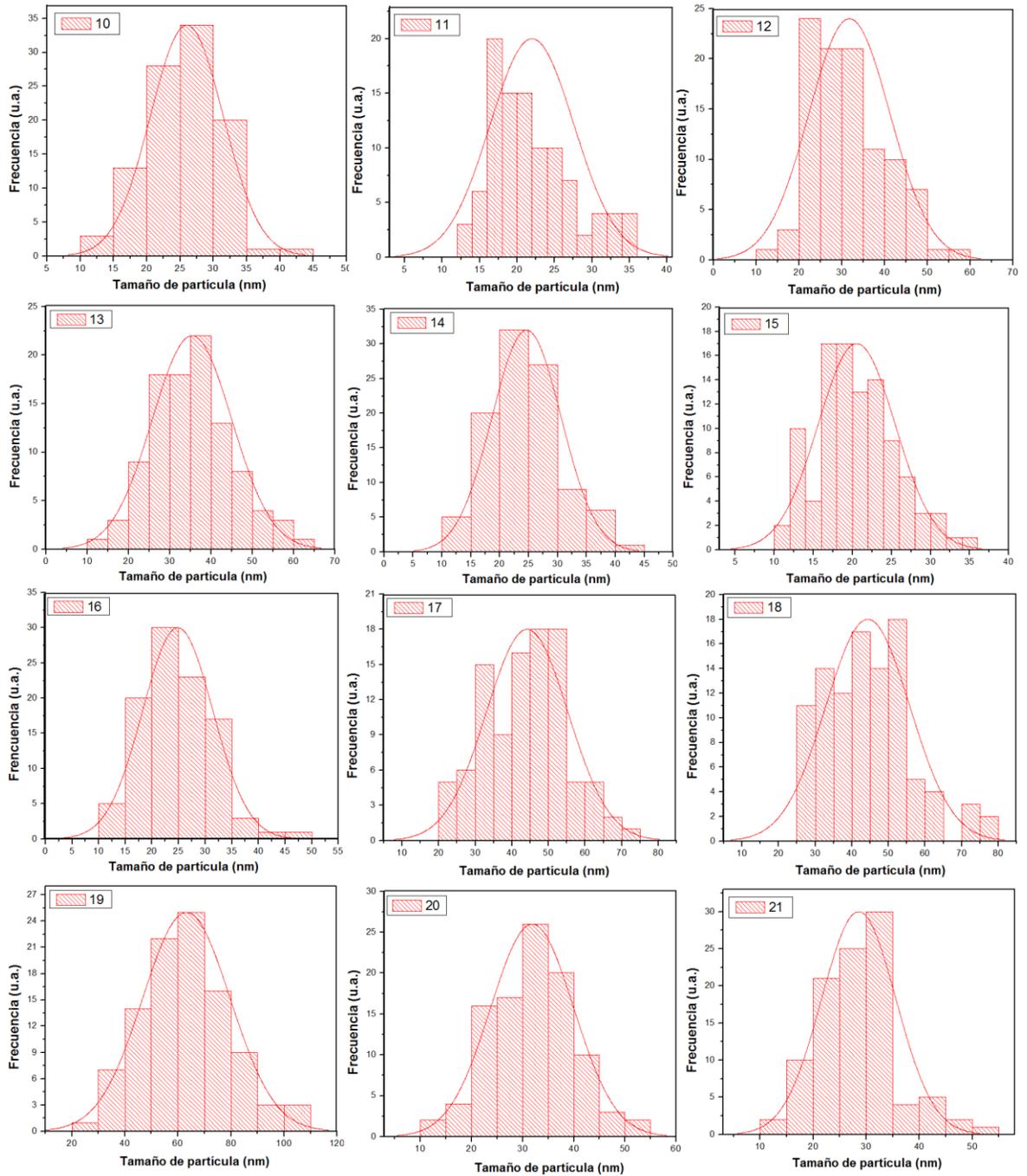


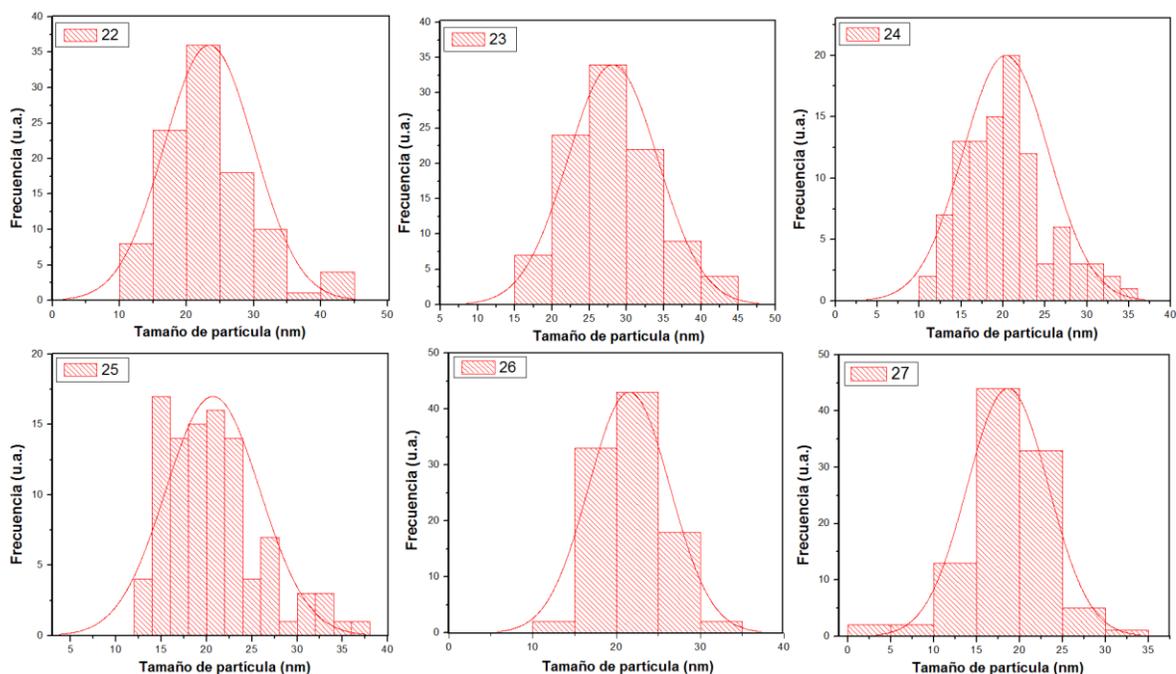
**Figura 3.5. Imágenes representativas SEM de las muestras sintetizadas de  $\text{TiO}_2$  por el método sol-gel bajo distintas condiciones experimentales.**

Como se observa en la Figura 3.5, las muestras de  $\text{TiO}_2$  mostraron un alto nivel de aglomeración entre sus partículas primarias. Con el objetivo de estimar el tamaño de partícula que conforman los aglomerados se midieron 100 partículas primarias para obtener un valor promedio con mayor precisión. En términos generales, el tamaño de partícula de las muestras osciló entre 14 y 64 nm, cuyos valores límite correspondieron a las muestras E-9 y E-19, respectivamente (véase Tabla 3.1). Cabe destacar que las muestras con menor tamaño de partícula desarrollaron los valores más altos de área superficial, como es razonable. A modo de ejemplo, la muestra E-8 con un tamaño de partícula promedio igual a 18 nm desarrolló el valor más alto de área superficial. En la Figura 3.6 se muestra la distribución del tamaño de partícula de las 27 muestras de  $\text{TiO}_2$  preparadas de acuerdo al diseño experimental. El valor de tamaño de partícula se vio afectado negativamente principalmente por el

aumento de la temperatura del tratamiento térmico y por el volumen de alcohol en el medio. Lo anterior debido a la aglomeración de partículas producto de la interacción que existe entre ellas a mayor temperatura previo a su sinterización. Asimismo, en presencia de una mayor cantidad de alcohol en el medio la concentración de partículas primarias  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  disminuye en la mezcla reactiva por un efecto de dilución, lo que favorece su aglomeración.







**Figura 3.6. Distribución de tamaño de partícula de las muestras de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas mediante diferentes condiciones experimentales por el método sol-gel.**

A pesar de que la medición del tamaño de las partículas primarias se dificultó debido al alto grado de aglomeración desarrollado entre éstas, los valores obtenidos fueron similares a los calculados por medio de la ecuación de Scherrer. La diferencia entre ambos valores radica en el error proveniente del instrumento de medición así como en la dificultad de medir las partículas con dimensiones menores a 20 nm. La Figura 3.7 muestra un gráfico comparativo de los resultados obtenidos en el empleo de las 2 metodologías para calcular el tamaño de partícula, observándose una tendencia similar en ambos casos.

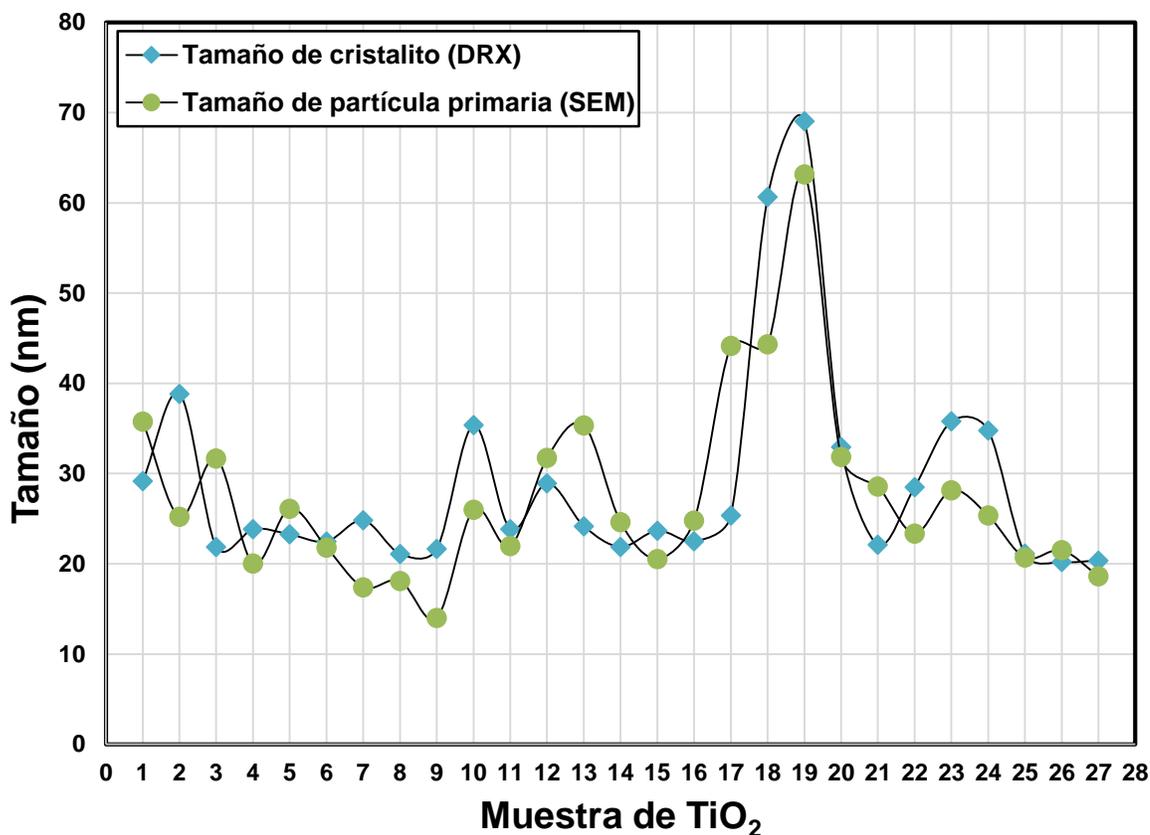
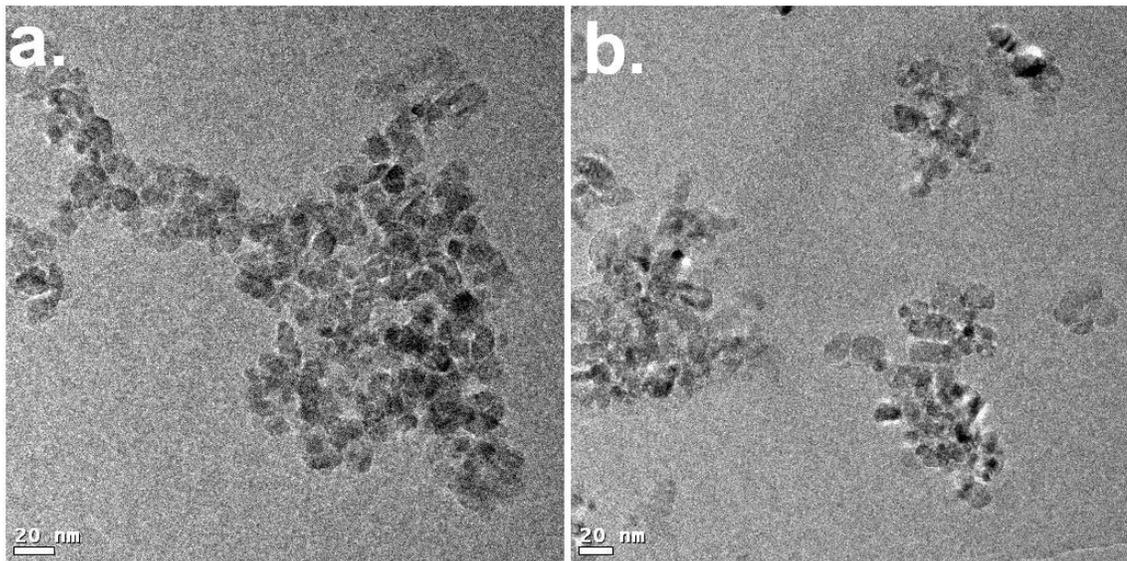


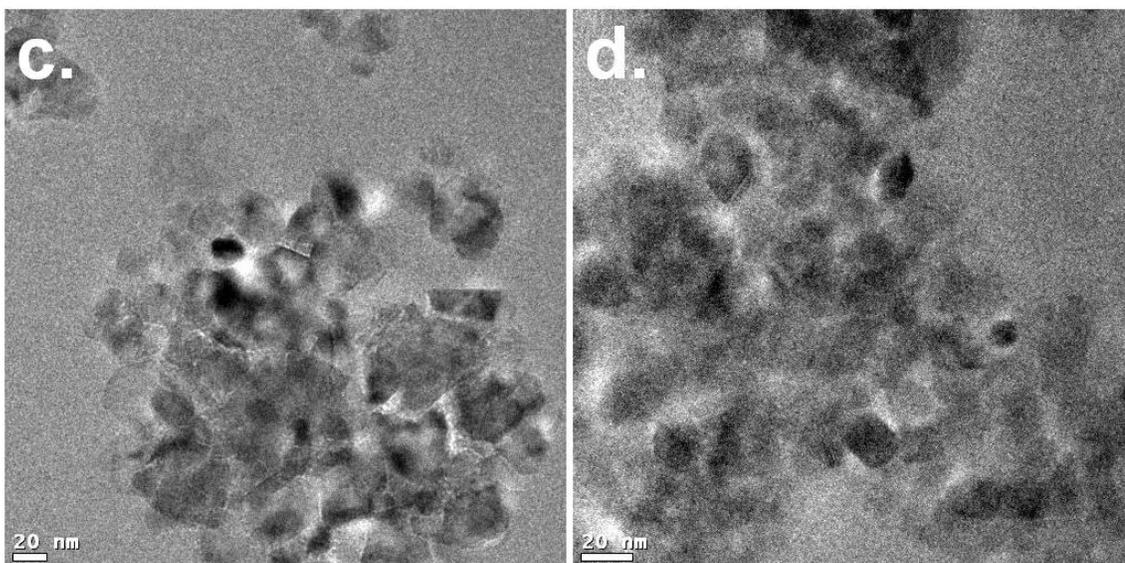
Figura 3.7. Comparación entre el tamaño de cristalito y partícula calculados mediante diferentes metodologías.

### 3.2.5. Microscopía electrónica de transmisión

Con la finalidad de revisar más a detalle la morfología de las partículas de TiO<sub>2</sub>, así como la orientación de sus planos expuestos, se realizó de manera representativa un análisis mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) de las muestras E-16, E-18, E-23 y E-27, las cuales como se mostrará más adelante presentaron la más alta (E-16 y E-27) y más baja (E-18 y E-23) actividad fotocatalítica.

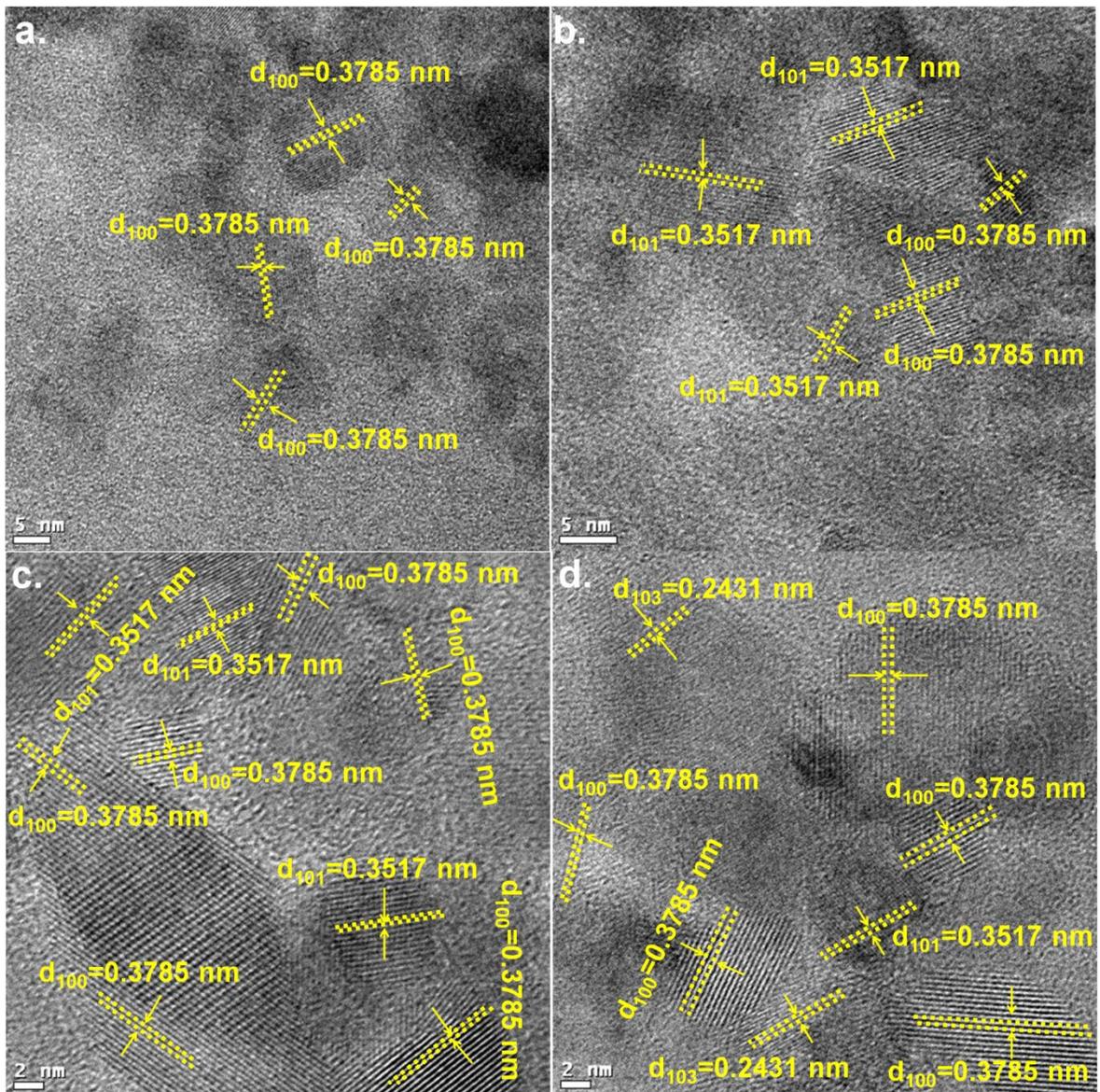
Como se observa en la Figura 3.8a-b, la morfología de las muestras E-16 y E-27 resultó ser de partículas semiesféricas con un diámetro promedio de 10 y 15 nm, respectivamente, cuyos valores son cercanos al calculado mediante el análisis SEM y a partir de difracción de rayos-X. No obstante, de manera específica se observaron algunas partículas cuyo tamaño fue menor incluso de los 10 nm. Por otro lado, las muestras E-18 y E-23 desarrollaron partículas de forma poliédrica, las cuales tuvieron un tamaño promedio de 33 y 27 nm, en cada caso (Figura 3.8c-d). Lo anterior establece una notable diferencia entre las muestras que no fue observada previamente por la limitante de la técnica de SEM. Asimismo, las muestras E-18 y E-23 mostraron una evidente aglomeración entre sus partículas respecto a la muestras E-16 y E-27, en las cuales se observaron partículas más dispersas.

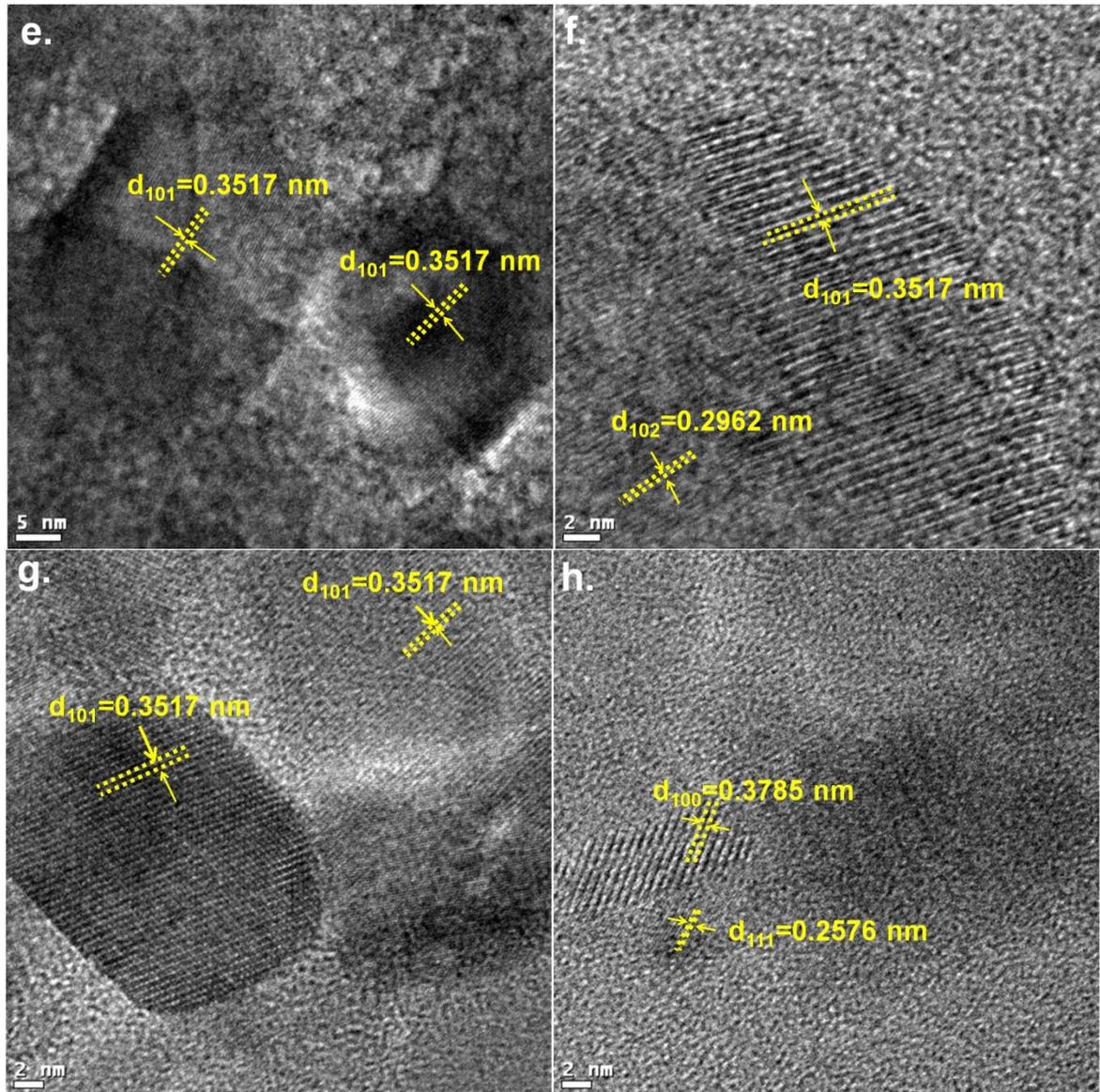




**Figura 3.8. Imágenes TEM de muestras representativas de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas por el método sol-gel: a. E-16, b. E-27, c. E-18 y d. E-23.**

Adicionalmente, se analizaron imágenes a alta resolución (HRTEM) para determinar la distancia interplanar y planos cristalinos en las muestras de  $\text{TiO}_2$ . Como se observa en la Figura 3.9a, el plano (100) estuvo preferentemente presente en las partículas analizadas de la muestra E-16, el cual corresponde con una distancia interplanar de 0.3785 nm. Sin embargo, un análisis detallado en una segunda imagen representativa de la muestra E-16 identificó adicionalmente la presencia del plano (101) (Figura 3.9b). Asimismo, el análisis realizado en las partículas de la muestra E-27 identificó a los planos (100) y (101) en forma mayoritaria (Figura 3.9c), así como al plano (103) en distintas zonas de la muestra (Figura 3.9d). Por otro lado, las partículas de la muestra E-18 presentaron una orientación preferencial en el plano (101) (Figura 3.9e-f), con la presencia ocasional de partículas orientadas en el plano (102). De igual forma, el análisis realizado en las partículas de la muestra E-23 identificó al plano (101) en forma mayoritaria, además de la presencia menos frecuente de los planos (100) y (111).





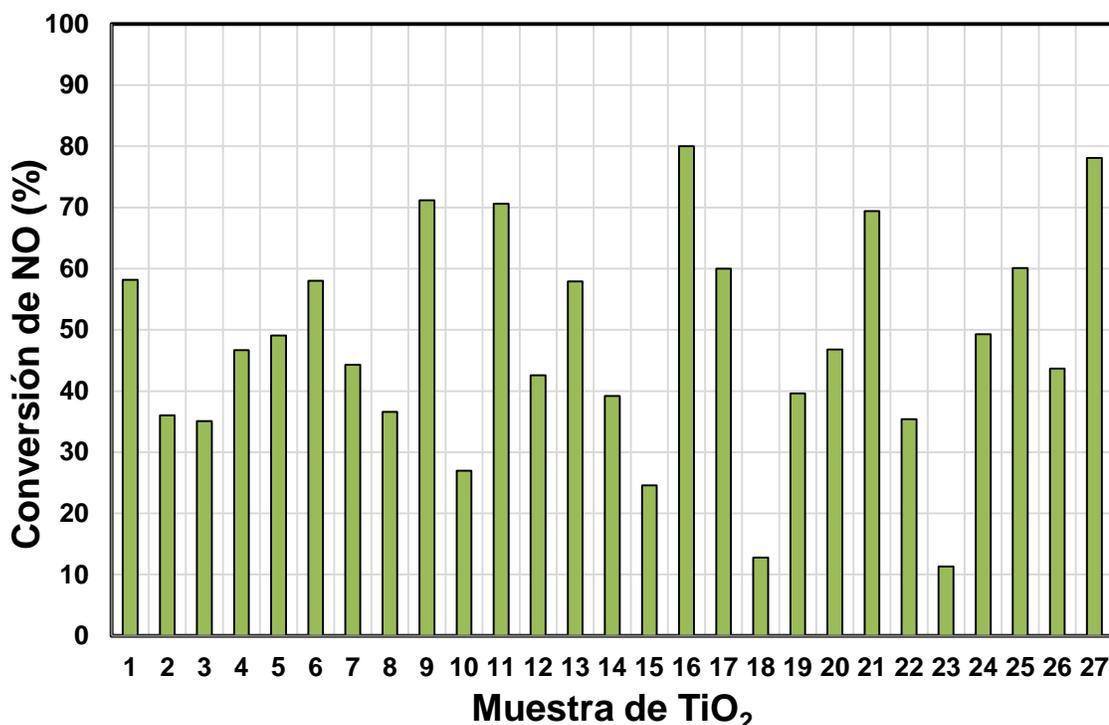
**Figura 3.9.** Imágenes HRTEM de muestras representativas de TiO<sub>2</sub> sintetizadas por el método sol-gel: a-b. E-16, c-d. E-27, e-f. E-18 y g-h. E-23.

Los resultados mostrados son de notable importancia, toda vez que la actividad fotocatalítica de los semiconductores sólidos cristalinos ha sido asociada con la orientación de sus cristales. Así, el hecho de que las muestras E-16, E-27, E-18 y E-23 presenten este elemento diferenciador, puede marcar

la pauta para establecer el origen de su diferente actividad fotocatalítica al igual que otras propiedades fisicoquímicas de los materiales como área superficial y tamaño de partícula, situación que se discutirá más adelante.

### 3.3. Purificación de aire mediante fotocatalisis heterogénea

La actividad fotocatalítica de las muestras de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas por el método sol-gel fue evaluada en la eliminación de NO bajo diferentes condiciones experimentales. En un experimento típico se utilizó una concentración inicial de NO de 1 ppm a  $25^\circ\text{C}$  y un contenido de vapor de agua menor a 0.4 ppm. En términos generales, las muestras de  $\text{TiO}_2$  mostraron porcentajes de conversión de NO superiores a 95% cuando fue empleada una masa de 200 mg de fotocatalizador esparcida en  $0.08 \text{ m}^2$  de área de exposición a la irradiación de la lámpara en los experimentos fotocatalíticos. A fin de establecer una diferencia en el desempeño de los fotocatalizadores, se sometieron estos a condiciones más extremas de uso como lo fue la disminución de su masa hasta encontrar un valor mínimo donde al menos un fotocatalizador retuviera los altos porcentajes de conversión, para lo cual fue establecida una masa de 50 mg de fotocatalizador. La Figura 3.10 muestra la conversión de NO (%) alcanzada de manera estable a las 2 horas de irradiación UV al utilizar las 27 muestras sintetizadas de  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador.



**Figura 3.10. Conversión de NO (%) utilizando 50 mg de TiO<sub>2</sub> como fotocatalizador después de 2 h de irradiación UV ( $Q= 1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $I= 0.39 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ).**

Como se observa en la Figura 3.10, la conversión más alta (80%) fue alcanzada con la muestra E-16, seguida muy de cerca por la muestra E-27 (78%). Asimismo, el valor más bajo de conversión de NO alcanzado fue de 11.3%, el cual se obtuvo con la muestra E-23. Con el fin de comparar la actividad fotocatalítica entre las muestras con mayor y menor actividad (E-16 y E-23) en la Figura 3.11 se representa la evolución de la conversión de NO en función del tiempo de irradiación cuando fueron empleadas como fotocatalizadores. En la etapa inicial de la reacción, primeros 5 minutos, la muestra identificada como E-23 presentó un mayor porcentaje de conversión que el observado para la muestra E-16, lo que denotó una mayor rapidez en su activación. No obstante, luego de alcanzar un máximo de conversión de NO del 60%, la actividad de la muestra E-23 cayó ostensiblemente luego de 20 minutos de reacción alcanzando el sistema un aparente estado estacionario en torno a

un 11% de conversión durante las 2 h del experimento. Por su parte, la activación de la muestra E-16 fue más gradual alcanzándose un máximo de conversión de 95% luego de 30 minutos, para luego disminuir a un valor cercano al 80% de conversión de NO el resto del tiempo que duró la prueba. La notable diferencia de actividades entre ambas muestras puede ser debido a diversos factores, pero dada la cantidad de muestra empleada en ambos experimentos (50 mg en 0.08 m<sup>2</sup>) es posible que el factor adsorción juegue un papel determinante en la reacción, mismo que se vería favorecido en la muestra E-16 al tener prácticamente el doble de área superficial que la muestra E-23.

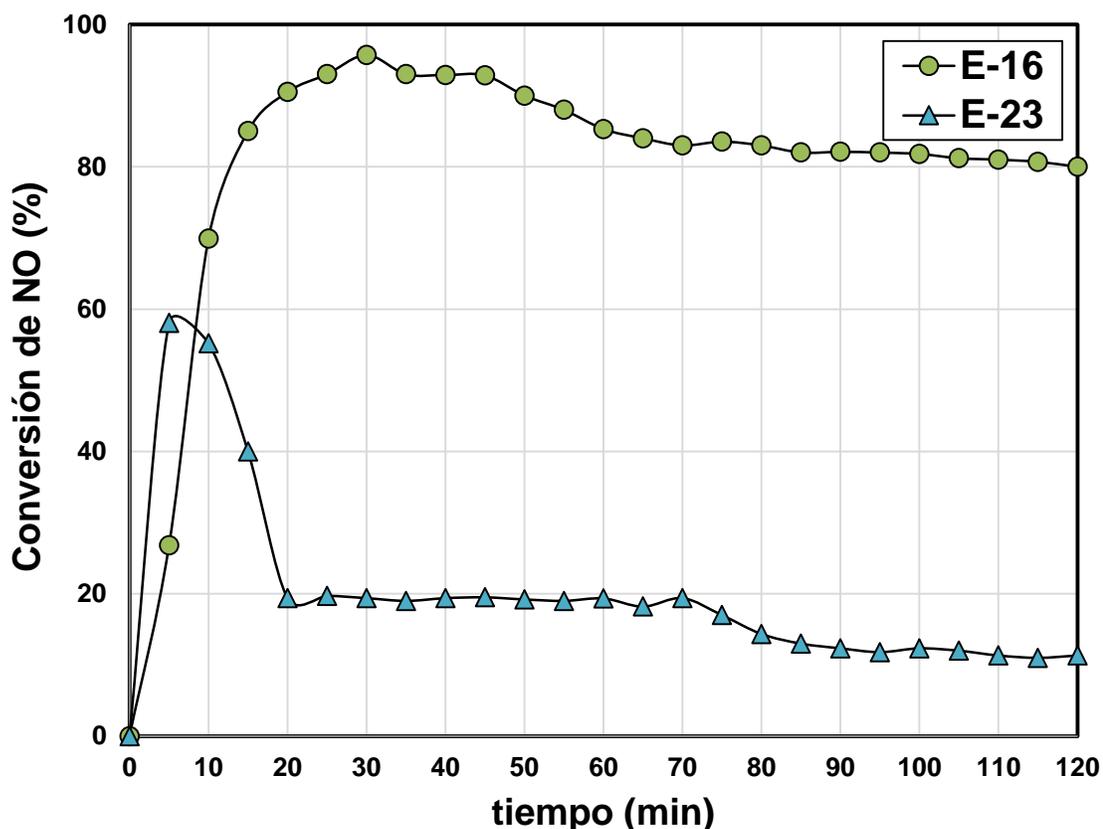
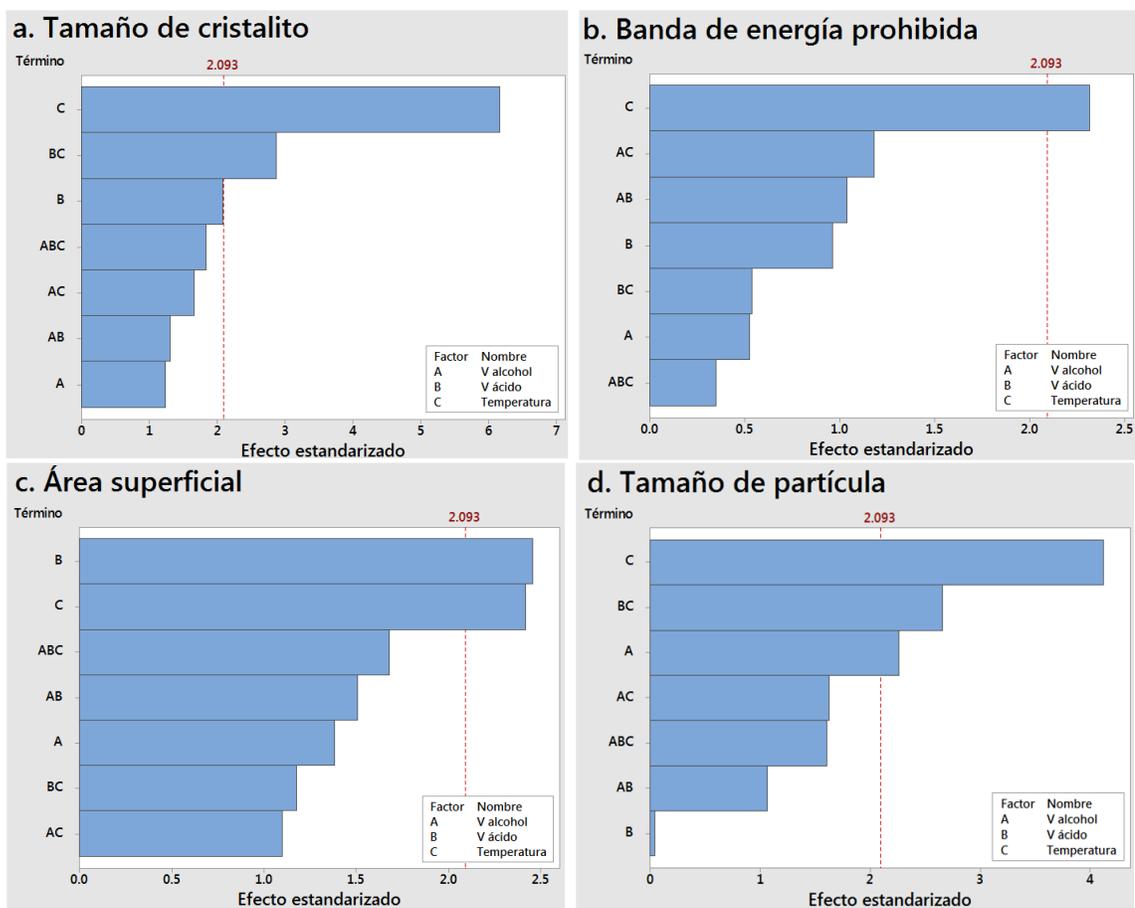


Figura 3.11. Evolución de la conversión de NO (%) utilizando las muestras E-16 y E-23 como fotocatalizador ( $Q= 1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $I=0.39 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ).

La diferencia de actividad fotocatalítica entre las muestras E-16 y E-23 puede ser debida adicionalmente a la orientación preferencial de sus cristales expuestos al medio de reacción fotocatalítico. En la sección 3.2.5 se mostró la diferencia observada entre ambas muestras, donde el plano (100) predominó en E-16 y los planos (101), (001) y (111) en la muestra E-23. De acuerdo con la literatura, la energía superficial de los planos de TiO<sub>2</sub> en su forma cristalina anatasa se puede listar en el siguiente orden: (001) (0.90 J·m<sup>-2</sup>) > (100) (0.53 J·m<sup>-2</sup>) > (101) (0.44 J·m<sup>-2</sup>) [94]. Por lo anterior, el plano que es termodinámicamente estable de acuerdo a su energía superficial es el (101), sin embargo dicho plano no es el que presenta la mayor actividad fotocatalítica. Los planos del polimorfo anatasa de TiO<sub>2</sub> con alta actividad fotocatalítica se listan en el siguiente orden: (100) > (101) > (001). Como se mencionó en la sección 3.2.5, la muestra E-16 mostró una orientación preferencial de sus partículas en el plano (100) el cual es favorable para la fotocatalisis heterogénea debido a la gran cantidad de sitios de adsorción que presenta, lo que se asocia con su alta actividad fotocatalítica. Esta orientación preferencial en la muestra E-16 no se aprecia en las líneas de difracción de su correspondiente diagrama de rayos-X (Figura 3.1), debido a que el plano (100) tiene impedida la difracción cristalográficamente. Por otro lado, la muestra E-23 desarrolló en su mayor parte partículas orientadas en el plano (101), el cual si bien presenta actividad fotocatalítica, ésta se ve reducida debido a la gran cantidad especies que se generan en su superficie lo que provoca su acumulación y posteriormente su recombinación [95]. Esta situación pudo ser constatada por su correspondiente diagrama de difracción de rayos-X de la Figura 3.1, donde la línea de difracción (101) asociada con la muestra E-23 fue intensa y delgada, a diferencia del ancho de pico y baja intensidad observada para la línea de difracción (101) para la muestra E-16. Esta situación fue igualmente constatada para las muestras E-27 (segunda mayor actividad) y E-18 (segunda menor actividad).

### 3.4. Análisis del diseño de experimentos

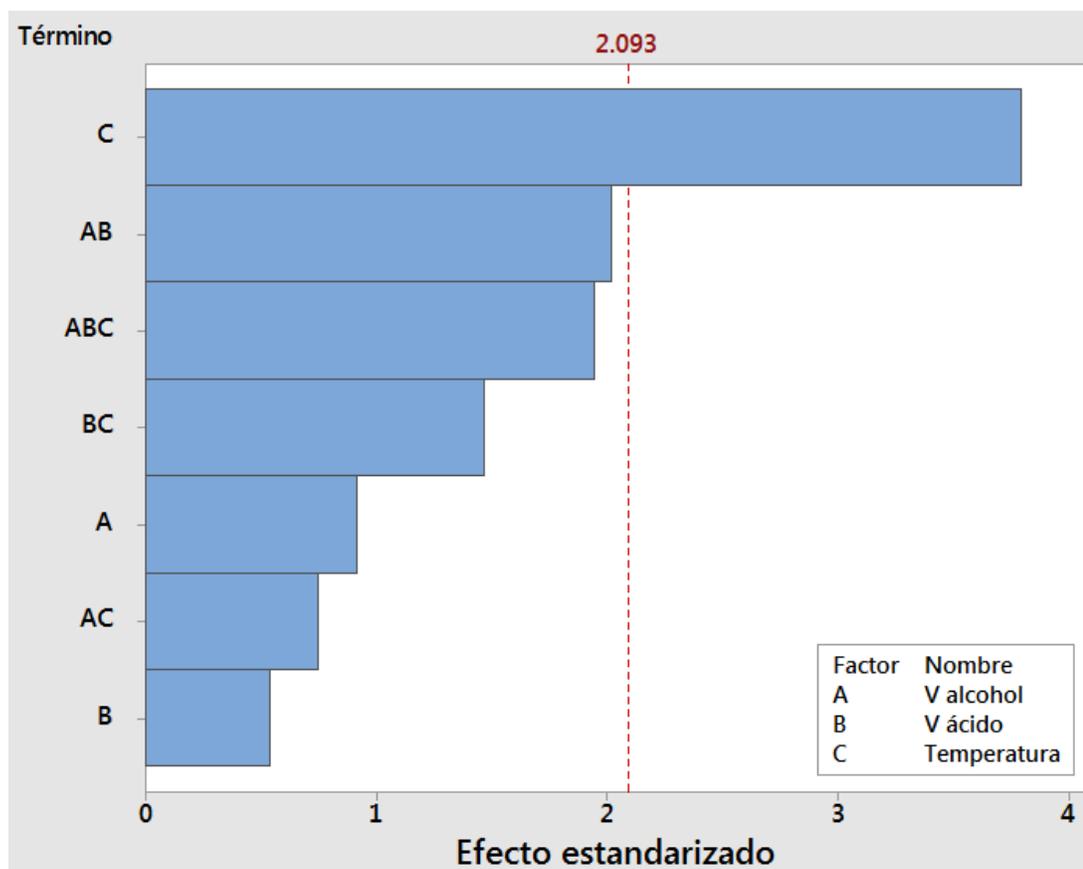
Una vez que se llevó a cabo la caracterización estructural, morfológica, textural y de propiedades ópticas de las muestras de  $\text{TiO}_2$  sintetizadas los valores obtenidos de las correspondientes propiedades físicas fueron analizados mediante el programa Minitab. La asignación de la magnitud del impacto de los factores de síntesis (variables e interacciones) en dichas propiedades (tamaño de cristal, banda de energía prohibida, área superficial y tamaño de partícula) de  $\text{TiO}_2$  se realizó mediante un diagrama de Pareto (Figura 3.12) considerando un intervalo de confianza del 95%. De acuerdo a los resultados obtenidos, la temperatura fue el factor que tuvo una mayor influencia en las propiedades físicas de las muestras de  $\text{TiO}_2$  (Figuras 3.12a-d). La contribución de la temperatura en dichas propiedades físicas del óxido puede estar asociada al proceso de sinterización que ocurre en las partículas del material durante el tratamiento térmico, lo que condiciona el tamaño de cristalito, tamaño de partícula y área superficial de la muestra. De manera particular, el volumen de ácido tuvo cierta influencia en el área superficial desarrollada por las muestras. Lo anterior puede estar relacionado a la mayor cantidad de moléculas de agua disponibles en el medio reactivo para participar en la condensación del  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  y así favorecer una mayor ramificación de las especies obtenidas.



**Figura 3.12. Diagrama de Pareto de la influencia de las variables experimentales de síntesis en las propiedades fisicoquímicas de las muestras de  $\text{TiO}_2$ ,  $\alpha=0.05$ .**

Se realizó de igual manera un diagrama de Pareto con el propósito de corroborar desde un punto de vista estadístico el efecto de las variables de síntesis en el porcentaje de conversión de NO (Figura 3.13). Como se aprecia en el diagrama, la variable más influyente en la conversión de óxido nítrico fue la temperatura, mientras que la interacción de las cantidades de etanol con ácido acético, así como la interacción de las tres variables de síntesis presentó un efecto menos influyente. Lo anterior es entendible, debido a la influencia que tiene la temperatura en propiedades físicas como área superficial y tamaño

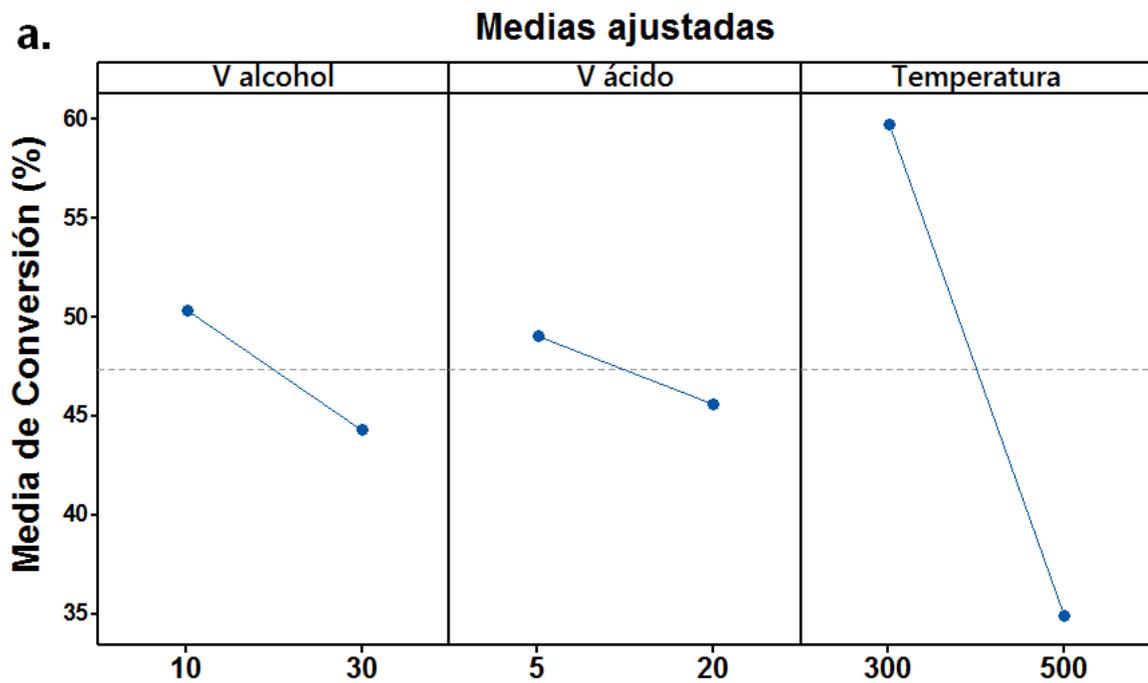
partícula, cuyos valores impactan directamente en la actividad fotocatalítica del óxido para este tipo de experimentos.

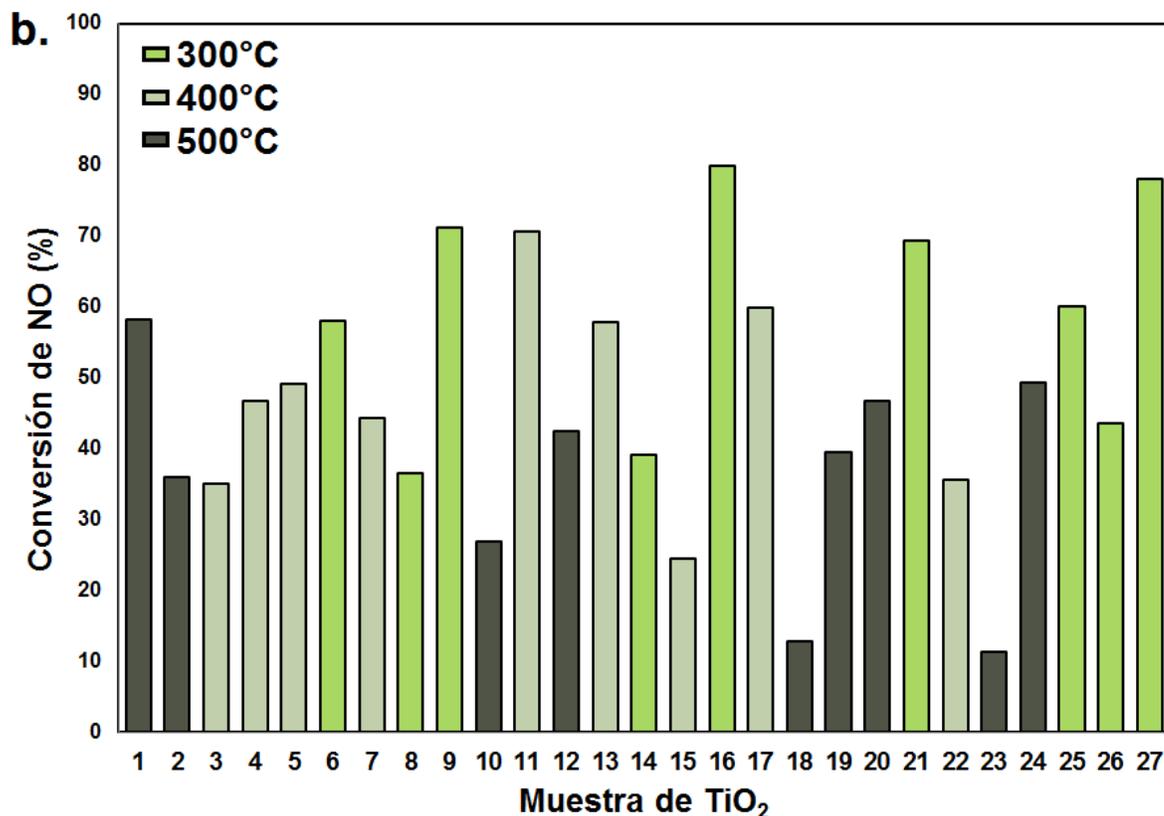


**Figura 3.13. Diagrama de Pareto de la influencia de las variables experimentales de síntesis en la conversión de NO utilizando TiO<sub>2</sub> como fotocatalizador,  $\alpha=0.05$ .**

Con el fin de analizar con más detalle el efecto de las variables experimentales de síntesis en el grado de conversión de NO, esto es, si afectan de manera positiva o negativa, así como su grado de influencia, se realizó una gráfica del efecto de cada variable (valor medio) sobre el grado de conversión de NO. Como se aprecia en la Figura 3.14a, valores bajos de las variables de síntesis tuvieron efectos positivos sobre la conversión de óxido nítrico. Sin

embargo, las respectivas pendientes obtenidas para el volumen de ácido y alcohol mostraron muy poca variación, indicando el poco efecto que ambas variables tienen en el grado de conversión de NO. Por su parte, como ya se ha detallado, la temperatura tuvo una influencia significativa en el grado de conversión de NO. Específicamente, entre más baja fue la temperatura del tratamiento térmico durante la síntesis de la muestra, mayor fue la conversión de NO alcanzada, tal como se muestra en las líneas verdes de la Figura 3.14b.





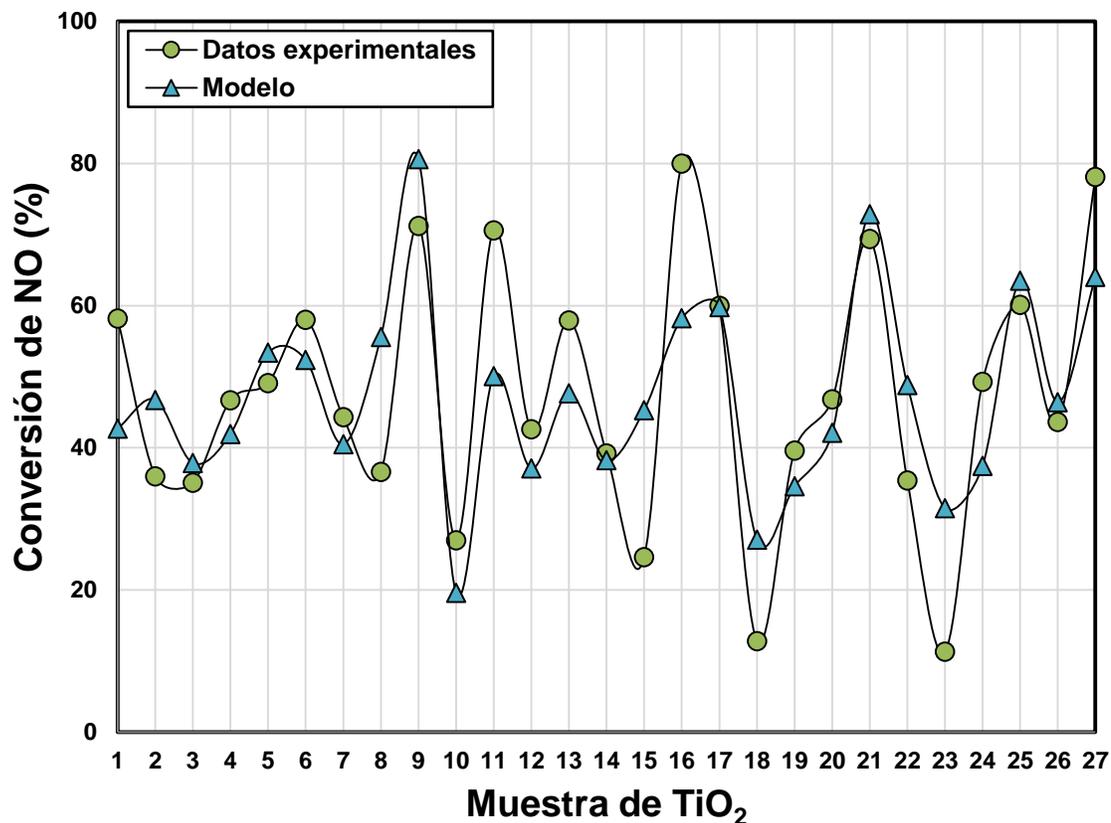
**Figura 3.14. a. Efecto de diversas variables de síntesis (medias ajustadas) y b. efecto de la temperatura de síntesis en la conversión de NO utilizando TiO<sub>2</sub> como fotocatalizador.**

Con base en los resultados obtenidos, el programa de computo proporcionó un modelo matemático considerando la conversión de NO como respuesta (ecuación 3.8).

$$\text{Conversión} = 194.5 - 6.64A - 9.22B - 0.28C + 0.602AB + 0.01254AC + 0.0172BC - 0.001242ABC \quad (3.8)$$

En donde  $A$  representa el volumen de alcohol (mL),  $B$  representa el volumen de ácido (mL) y  $C$  corresponde a la temperatura del tratamiento térmico (°C) a la que fue sometido el precursor. Cada uno de los coeficientes

estima el efecto en la conversión de NO por modificación de la variable A, B ó C cuando las demás variables se mantienen constantes. Asimismo, el signo de cada coeficiente indica la dirección de la relación. Por ejemplo, al incrementar la variable C, es decir la temperatura, la conversión disminuye de acuerdo al signo negativo del coeficiente. Considerando el modelo antes descrito, el programa de computo determinó como valores óptimos de síntesis A=30 mL, B=20 mL y C=300°C (muestra E-9). Sin embargo al utilizar esa combinación de valores el porcentaje de conversión de NO experimental fue de 71.2%, es decir, 13% menos que el valor calculado a partir de la ecuación 3.8. La variación entre los valores mencionados se debe a que el modelo del proceso fue estimado mediante una regresión lineal. No obstante, los datos obtenidos no corresponden a un proceso con características lineales, al menos no en su totalidad. Adicionalmente, existe un error experimental que contribuye a esta variación, cuyo origen se asocia con la dispersión del fotocatalizador sobre el substrato de vidrio. Por su parte, el modelo no contempla diferencias de absorción de radiación observadas en las 27 muestras, así como el factor diferenciador de orientación preferencial de sus planos cristalinos. La Figura 3.15 muestra la variación entre los datos experimentales y los calculados mediante la ecuación 3.8, cuyo porcentaje de error absoluto (promedio) fue de 28%. De acuerdo con los resultados experimentales obtenidos se eligió la muestra E-16 para los posteriores experimentos debido a la alta conversión de NO (80%) que alcanzó cuando fue utilizada como fotocatalizador bajo radiación UV.



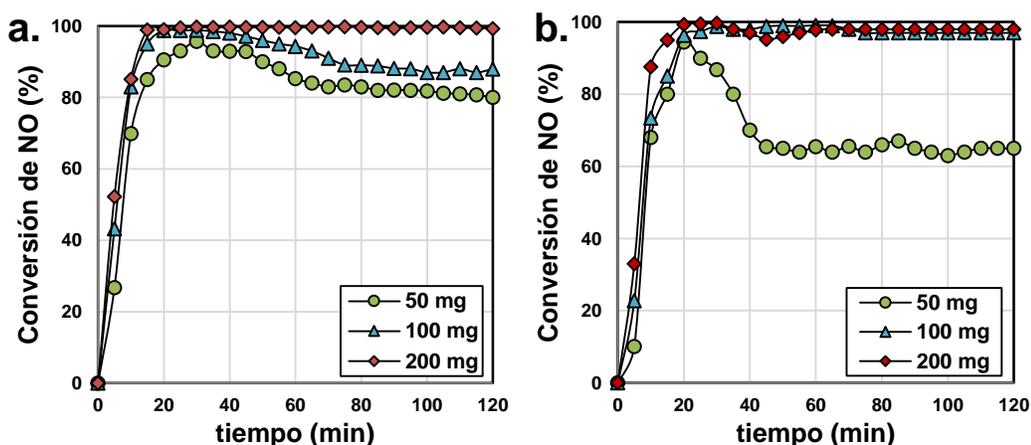
**Figura 3.15.** Conversión de NO utilizando TiO<sub>2</sub> como fotocatalizador preparado bajo diversas condiciones experimentales y cálculo de acuerdo a modelo.

### 3.5. Purificación de aire utilizando TiO<sub>2</sub> E-16 como fotocatalizador bajo diferentes condiciones de operación

#### 3.5.1. Efecto de la masa de fotocatalizador en la conversión de NO

La Figura 3.16 muestra el efecto de modificar la masa de fotocatalizador en la conversión de NO empleando un área de exposición a la radiación UV de 0.08 m<sup>2</sup>. Al disminuir la masa de TiO<sub>2</sub> al doble, es decir de 200 a 100 mg, se observa una disminución en el grado de conversión de NO de 99.3 a 87.9%

luego de que el sistema alcanzó un estado estacionario. Un efecto más notorio fue apreciado cuando al disminuir la masa a 50 mg se alcanzó un grado de conversión del orden de 80% en el estado estacionario (Figura 3.16a). Asimismo, se realizaron experimentos adicionales utilizando el óxido comercial  $\text{TiO}_2$  P-25 de Degussa para comparar su actividad respecto al óxido  $\text{TiO}_2$  E-16. En este comparativo se observó que si bien el grado de conversión de óxido nítrico no se vio afectado por reducir la masa del fotocatalizador de 200 a 100 mg, se presentó un descenso notable en la conversión de NO cuando la masa disminuyó hasta los 50 mg (Figura 3.16b). El reducir la masa del fotocatalizador tiene el propósito de observar su desempeño en condiciones más drásticas de operación y determinar en un menor tiempo de reacción al material con mejor actividad fotocatalítica, tomando en cuenta sobre todo la alta actividad de  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 3.16. Conversión de NO utilizando diferentes masas de los óxidos:**  
**a.  $\text{TiO}_2$  E-16 y b.  $\text{TiO}_2$  P25. ( $Q= 1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $I=0.39 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ).**

Al comparar los experimentos utilizando una masa de 50 mg de cada fotocatalizador se observó que la muestra  $\text{TiO}_2$  E-16 presentó una menor desactivación que el óxido comercial P-25, lo que condujo a que la conversión de NO por acción de  $\text{TiO}_2$  E-16 fuera mayor hasta en un 22%. La Tabla 3.2

muestra un comparativo de las principales propiedades físicas de P-25 y de la muestra TiO<sub>2</sub> E-16, con el fin de asociar éstas con la respectiva actividad fotocatalítica observada en cada caso. De acuerdo a esto, el factor área superficial puede ser la principal causa de diferenciación de actividad entre ambos óxidos, donde la muestra TiO<sub>2</sub> E-16 presentó el doble de área que la observada para P-25. Este efecto se aprecia a bajas cantidades de carga de fotocatalizador, ya que bajo esta condición el efecto de adsorción de la molécula de contaminante en la superficie del óxido es más importante. Al depositar una menor cantidad de fotocatalizador sobre el sustrato de vidrio se incrementa el porcentaje de superficie del óxido expuesta a la radiación y en este sentido el área superficial efectiva de la muestra es determinante para la adsorción de moléculas de NO. Al aumentar la masa de fotocatalizador el efecto de tener diferentes áreas superficiales se reduce, ya que cantidades mayores de óxido dispersos sobre el sustrato de vidrio reducen el área efectiva de exposición a la radiación, debido a la existencia de partículas de fotocatalizador que no perciban radiación por encontrarse por debajo de las partículas de la superficie creando así un efecto de apantallamiento. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en las 27 muestras de TiO<sub>2</sub> en donde valores de tamaño de partícula menores y con altos valores de área superficial promovieron una mayor conversión de NO.

**Tabla 3.2. Propiedades físicas y químicas de TiO<sub>2</sub>.**

Óxido	Tamaño de cristalito (nm)	Tamaño de partícula <sup>1</sup> (nm)	Band gap (eV)	Área superficial (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Conversión de NO (%) <sup>2</sup>
TiO <sub>2</sub> E-16	22.50	24.81	3.18	107.00	80.0
TiO <sub>2</sub> P-25	35.49	29.63	3.10	50.2	65.1

<sup>1</sup> Valor promedio y <sup>2</sup>Al utilizar 50 mg de masa de fotocatalizador.

### 3.5.2. Evaluación de las constantes de velocidad y adsorción

Como se detalló en la sección 1.8, la eliminación fotooxidativa de NO sigue una serie de pasos que lleva a su conversión primeramente a NO<sub>2</sub> y posteriormente a iones nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) debido a la acción de especies reactivas generadas por el fotocatalizador (ecuaciones 1.11-1.17). Asimismo, se ha mencionado que la reacción entre el óxido semiconductor y el contaminante gaseoso se lleva a cabo en cinco etapas, donde la conversión global de NO a iones nitrato limita la velocidad de reacción [96, 97]. En la literatura el modelo Langmuir-Hinshelwood es ampliamente usado para calcular la constante de velocidad de reacción en la oxidación de contaminantes gaseosos [97, 98]. En este modelo se considera que sólo el gas que es adsorbido puede ser oxidado, por lo tanto la tasa de desaparición de NO se define por la ecuación 3.9:

$$r_{NO} = \frac{kK_d C_g}{1 + K_d C_g} \quad (3.9)$$

Donde  $k$  representa la constante de velocidad de reacción,  $K_d$  representa la constante de adsorción y  $C_g$  corresponde a la concentración de NO en la mezcla gaseosa a un tiempo  $t$ . La ecuación 3.10 representa el balance de masa de NO en la mezcla:

$$v_{aire} \frac{dC_g}{dx} = -r_{NO} \quad (3.10)$$

donde  $x$  es igual a la longitud del área reactiva. La ecuación 3.10 puede ser integrada considerando como condición frontera  $C_g=C_{g,in}$  y  $C_{g,out}$ , dando como resultado la ecuación 3.11. Para fines prácticos, el término velocidad se

reemplaza por el flujo volumétrico,  $Q$ , cuyo valor es igual a  $v_{\text{aire}} \cdot A \cdot h$ . Asimismo, la velocidad del aire es igual  $Q \cdot A^{-1} \cdot h^{-1}$ , en donde  $A$  y  $h$  representan el área reactiva y la altura del reactor, respectivamente. Sustituyendo dichos términos, la ecuación resultante es:

$$\frac{1}{k} + \frac{1}{kK_d} \frac{\ln\left(\frac{C_{g,in}}{C_{g,out}}\right)}{(C_{g,in} - C_{g,out})} = \frac{x}{v_{\text{aire}}(C_{g,in} - C_{g,out})} = \frac{V_{\text{reactor}}}{Q(C_{g,in} - C_{g,out})} \quad (3.11)$$

Con el propósito de calcular la constante de velocidad de reacción ( $k$ ) así como la constante de adsorción ( $K_d$ ) se llevaron a cabo experimentos modificando el flujo volumétrico que entró al reactor, así como la concentración inicial del contaminante. Los experimentos fueron realizados utilizando una masa de 50 mg de la muestra  $\text{TiO}_2$  E-16 y los resultados se muestran en la Tabla 3.3.

**Tabla 3.3. Experimentos de oxidación de NO bajo diferentes condiciones experimentales utilizando  $\text{TiO}_2$  E-16 como fotocatalizador.**

$Q$ ( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$C_{\text{NO},\text{inicial}}$ (ppb)	Conversión de NO (%)
0.5	600	98.4
	1000	95.7
	1500	80.0
1.0	600	87.7
	1000	80.0
	1500	47.1

La Figura 3.17 muestra la evolución de la conversión del gas NO durante el transcurso de 2 horas de irradiación UV del fotocatalizador TiO<sub>2</sub> E-16 bajo diferentes condiciones experimentales. Al utilizar ambos caudales de gas ( $Q=0.5$  y  $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) la conversión de NO disminuyó al incrementarse su concentración inicial ya que para un mismo número de sitios activos del fotocatalizador, un aumento en la concentración de moléculas de óxido nítrico limitó la conversión del mismo (Figura 3.17a). Por otro lado, cuando la concentración inicial fue menor, es decir, 600 ppb la conversión de NO alcanzó los valores más altos en ambas condiciones con un grado de conversión del 87.7 y 98.4% al utilizar 1 y  $0.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , respectivamente. Por su parte, la conversión de NO alcanzada fue mayor en presencia de un menor caudal de gas debido a un aumento en el tiempo de residencia del gas en el reactor fotocatalítico. Sobre esa base, la mezcla gaseosa fue expuesta durante un mayor tiempo a las especies reactivas generadas durante el proceso fotocatalítico por el óxido fotocatalizador.

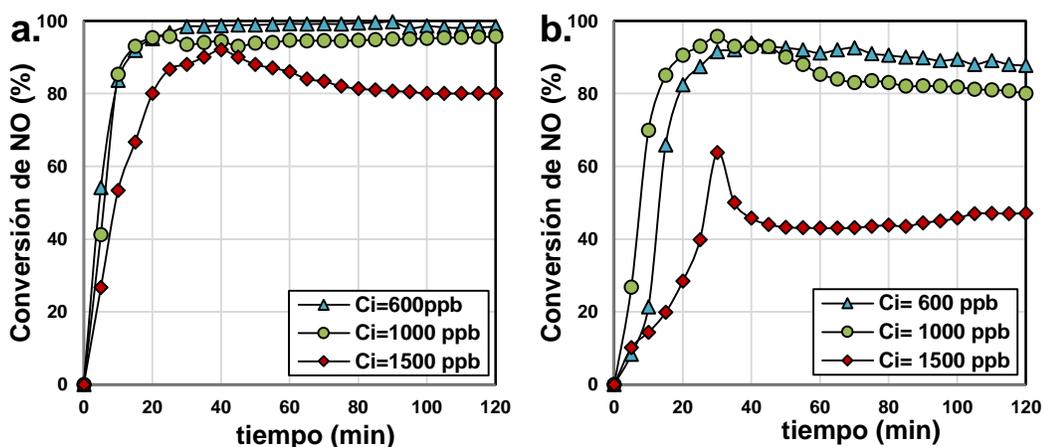


Figura 3.17. Evolución de la conversión de NO al utilizar TiO<sub>2</sub> E-16 como fotocatalizador bajo diferentes caudales: a.  $0.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  y b.  $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ . ( $I=0.39 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ).

Una vez realizados los experimentos que se listan en la Tabla 3.3, se graficó la ecuación 3.11 considerando una gráfica lineal de la forma  $y = mx + b$ , en donde  $y = V_{\text{reactor}}/[Q(C_{g,\text{in}}-C_{g,\text{out}})]$  y  $x = \text{Ln}(C_{g,\text{in}}/C_{g,\text{out}})/(C_{g,\text{in}}-C_{g,\text{out}})$  (Figura 3.18). La intersección de la línea recta corresponde a  $1/k$ , por lo tanto  $k$  fue igual a  $0.02 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ . Asimismo, el valor de la constante de adsorción,  $K_d$ , fue calculado en  $2.4 \text{ m}^3\cdot\text{mg}^{-1}$ . En ese aspecto, en la literatura existe una limitada cantidad de reportes en los que se ha calculado la constante de velocidad de reacciones en fase gaseosa similares, cuyos valores oscilan en el rango de  $0.02$  a  $0.5 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ . Sin embargo, la comparación entre los valores de  $k$  obtenidos resulta complejo debido a la condición frontera y dimensiones del reactor utilizadas en cada trabajo.

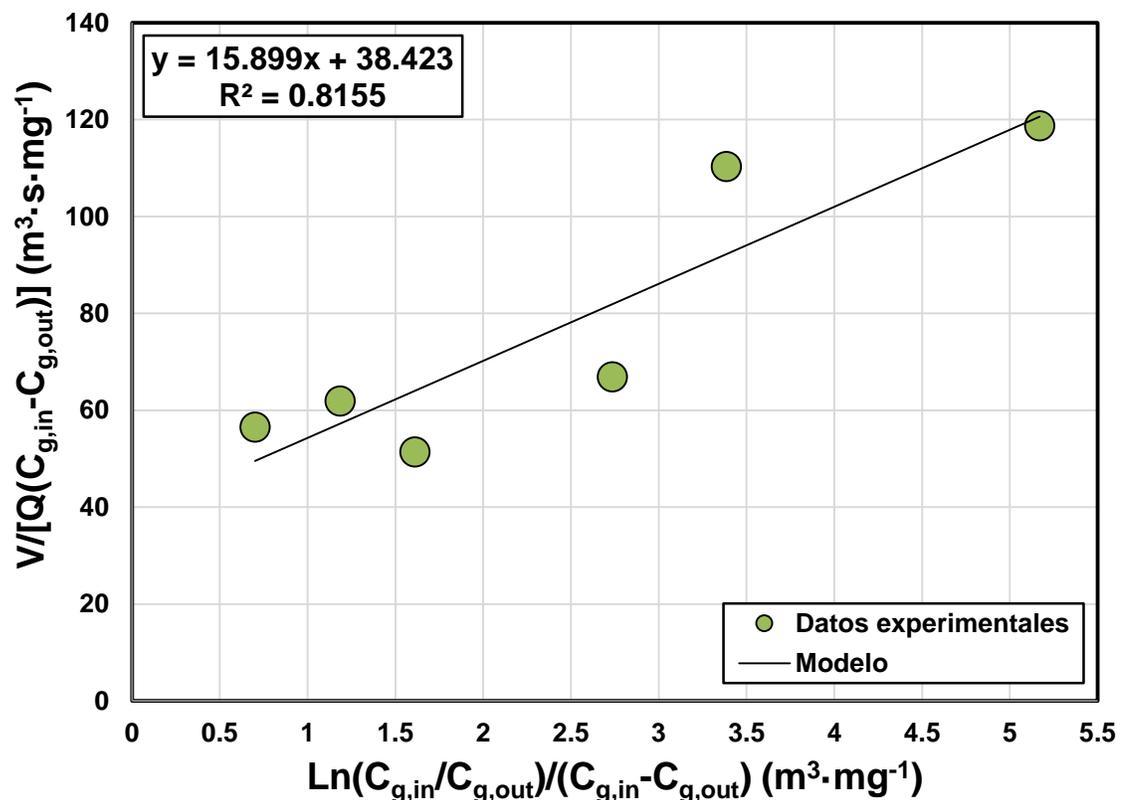
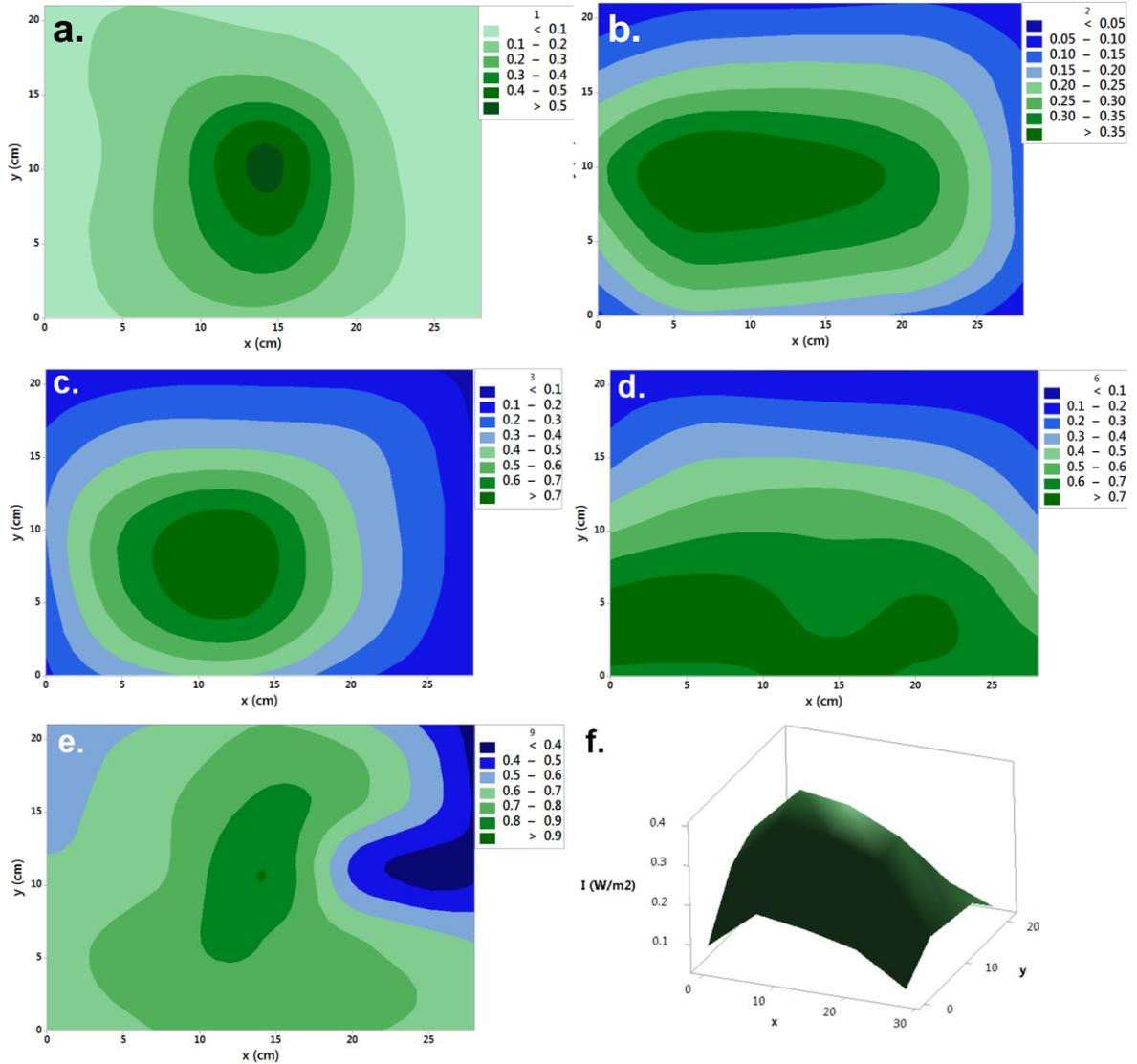


Figura 3.18. Regresión lineal de los datos de los experimentos de la Tabla 3.3.

### 3.5.3. Efecto de la irradiancia en las constantes de velocidad y adsorción

El modelo antes descrito considera parámetros de operación importantes tales como dimensión del reactor, flujo volumétrico, velocidad de flujo de gas así como la concentración inicial del gas contaminante. Sin embargo, no incluye otros factores que también repercuten de manera importante en la constante de velocidad de reacción. Uno de estos factores es la irradiancia ( $I$ ), dado que la reacción implica la absorción de radiación por parte del fotocatalizador. Por lo anterior, se llevaron a cabo experimentos adicionales modificando la cantidad de lámparas utilizadas para incrementar la irradiancia sobre la cámara de reacción.

Cabe destacar que al incrementar el número de lámparas el valor de irradiancia *promedio* se incrementó, sin embargo este aumento no fue homogéneo en todo el reactor (Figura 3.19a-e). Para el cálculo de la constante de velocidad de reacción se eligió la irradiancia medida en la región central del reactor (Figura 3.19f).



**Figura 3.19. Distribución de la irradiancia dentro del reactor fotocatalítico al utilizar: a. 1, b. 2, c.3, d. 6, e. 9 lámparas y f. superficie de irradiancia al utilizar 9 lámparas.**

La Figura 3.20 y la Tabla 3.4 muestran los resultados obtenidos para la constante de velocidad utilizando un valor constante de flujo volumétrico de gas ( $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) bajo diferentes valores de irradiancia. Como se observa en la Figura 3.20, los resultados obtenidos mostraron que el incremento en la irradiancia mostró un efecto positivo en la constante de velocidad de reacción. Lo anterior

debido a que al incrementar la irradiancia promedio en el reactor es factible que un mayor número de las partículas del fotocatalizador sean activadas por irradiación.

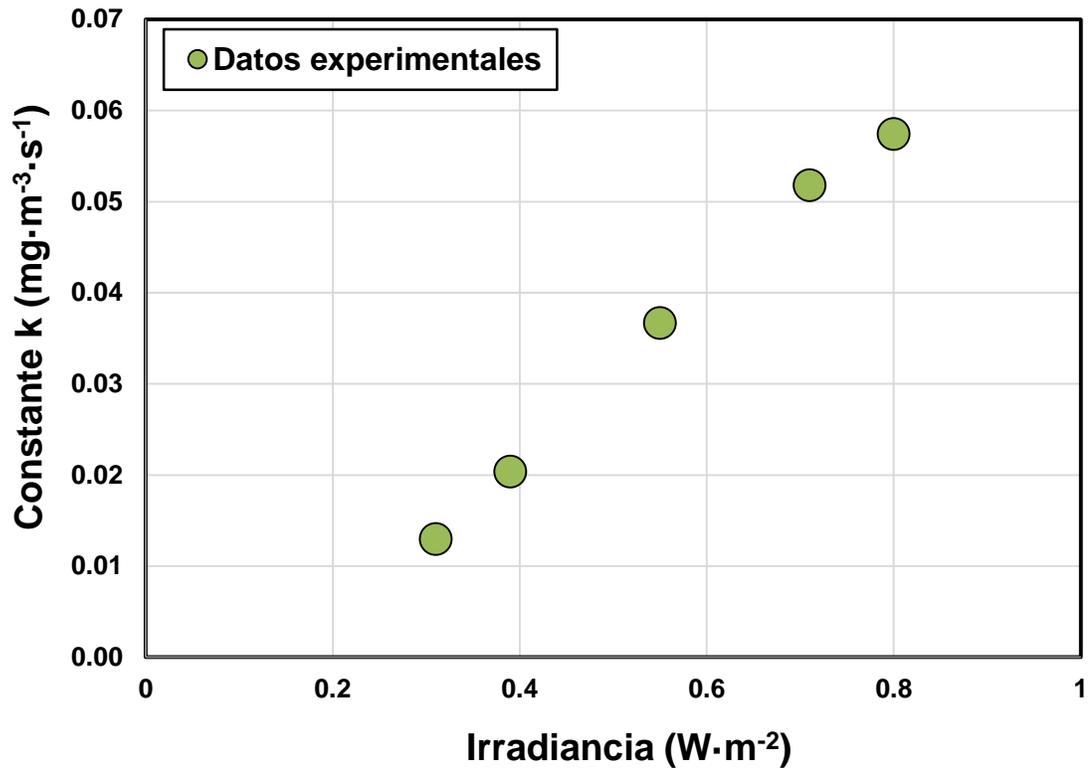


Figura 3.20. Efecto de la irradiancia UVA sobre la constante de reacción ( $Q= 1 L \cdot min^{-1}$ ).

La dependencia de la constante de velocidad de reacción con la irradiancia ( $I$ ) se describe mediante la ecuación 3.12:

$$k = \alpha_1(-1 + \sqrt{1 + \alpha_2 I}) \quad (3.12)$$

En donde  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  representan factores calculados al ajustar los datos experimentales a la ecuación correspondiente, mientras que  $I$  corresponde al

valor de irradiancia [99]. A partir de los datos obtenidos en los experimentos mostrados en la Tabla 3.4, los valores de las constantes  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  fueron  $0.025 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$  y  $8.71 \text{ m}^2\cdot\text{W}^{-1}$ , respectivamente.

**Tabla 3.4. Experimentos de oxidación de NO utilizando TiO<sub>2</sub> E-16 como fotocatalizador con distintos valores de irradiancia.**

$I \text{ (W}\cdot\text{m}^{-2})^*$	$C_{NO, inicial}$ (ppb)	Conversión de NO (%)	k ( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ )	$K_d$ ( $\text{m}^3\cdot\text{mg}^{-1}$ )
0.31	600	53.0	0.01	3.06
	1000	39.5		
	1500	25.0		
0.39	600	87.7	0.02	2.41
	1000	80.0		
	1500	47.1		
0.55	600	90.0	0.03	2.03
	1000	86.2		
	1500	60.0		
0.71	600	92.0	0.05	1.35
	1000	90.0		
	1500	70.0		
0.80	600	90.7	0.06	1.03
	1000	90.4		
	1500	72.0		

\* Irradiación UV.

El efecto de la irradiancia sobre la constante de adsorción,  $K_d$ , se muestra en la Figura 3.21. A medida que disminuyó la irradiancia se observó un incremento en la constante de adsorción,  $K_d$ . La menor variación entre los

valores de la constante de adsorción a  $I > 0.55 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  se debe a la poca cantidad de agua presente en la mezcla reactiva ( $<0.4 \text{ ppm}$ ), lo que limita la competencia por los sitios de adsorción en la superficie del  $\text{TiO}_2$  entre las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NO}$ , como se discutirá más adelante. Como aparece en la Figura 3.21, la constante de adsorción promedio resultó ser  $1.97 \text{ m}^3\cdot\text{mg}^{-1}$ . Cabe destacar que la relación entre  $k$  y  $K_d$  es inversamente proporcional de acuerdo a la ecuación 3.11. Por lo anterior un aumento en  $k$  resultó en una disminución en  $K_d$ .

La disminución en la constante de adsorción de  $\text{NO}$  respecto al incremento en la irradiancia puede estar asociada al carácter hidrofílico que desarrolla el  $\text{TiO}_2$  al ser iluminado con radiación UV. Esto ha sido demostrado mediante mediciones de ángulo de contacto [100]. En este sentido, el ángulo de contacto ( $\theta$ ) disminuye al incrementar la irradiancia y el tiempo de irradiación, alcanzando ángulos con valores cercanos a  $0^\circ$  que indican el desarrollo de una superficie hidrofílica ( $\theta < 90^\circ$ ). El desarrollo de una superficie hidrofílica afecta de manera directa la competencia entre las moléculas de  $\text{NO}$  y  $\text{H}_2\text{O}$  por los sitios de adsorción en la superficie del  $\text{TiO}_2$ . Sin embargo, lo anterior no representa una reducción directa en la constante de velocidad de reacción debido a que, a pesar de haber disminuido la adsorción de moléculas de  $\text{NO}$ , existen ahora una mayor cantidad de radicales hidroxilo generados por una mayor presencia de moléculas de agua adsorbidas, las cuales son precursoras de estos radicales. Teniendo presente que durante la reacción fotocatalítica la concentración de  $\text{NO}$  excede considerablemente la de especies reactivas generadas por el fotocatalizador, es de esperar un aumento en el valor de  $k$  por el efecto del aumento de la irradiancia que produce mayor presencia de radicales pese a que exista una ligera disminución en el valor de  $K_d$  para las moléculas de  $\text{NO}$ .

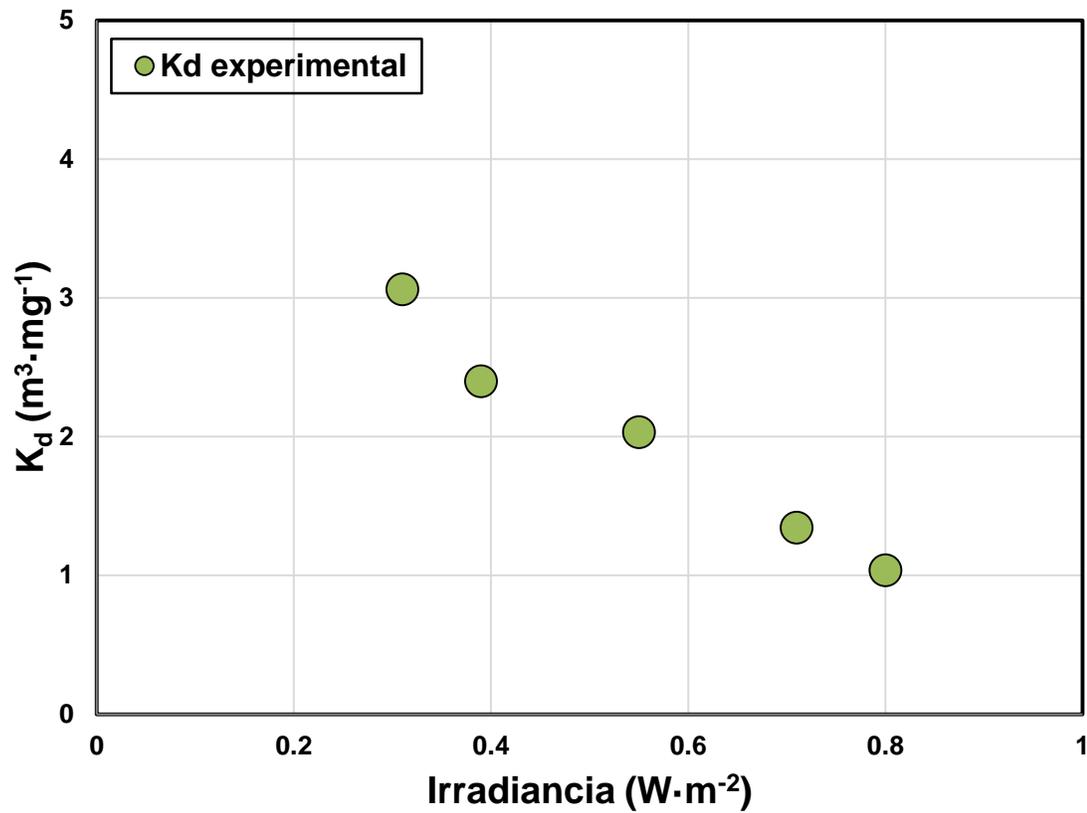


Figura 3.21. Efecto de la irradiancia UV sobre la constante de adsorción,  $K_d$ .

Considerando ahora la irradiancia como parámetro influyente en la velocidad de reacción, la ecuación 3.10 se modifica para contemplar este parámetro, dando como resultado la ecuación 3.13:

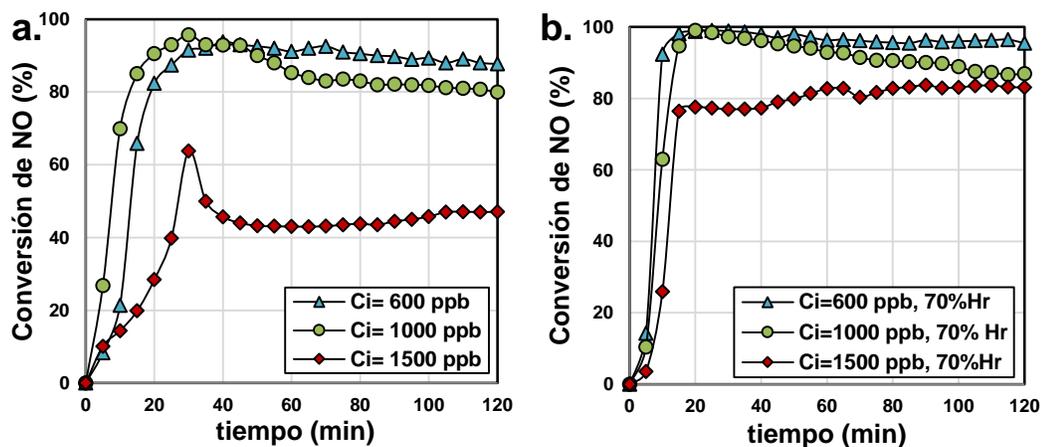
$$r_{NO} = \frac{K_d C_g}{1 + K_d C_g} \alpha_1 (-1 + \sqrt{1 + \alpha_2 I}) \quad (3.13)$$

#### 3.5.4. Efecto de la humedad relativa en las constantes de velocidad y adsorción

La humedad relativa, %Hr, es un factor que puede influir en la constante de velocidad de una reacción llevada a cabo en fase gaseosa. Hasta ahora, los experimentos mostrados fueron realizados contando sólo con la presencia de vapor de agua residual, el cual se encuentra presente en el aire usado como balance de la mezcla gaseosa reactiva (Figura 3.22a). Aunque este valor es  $<0.4$  ppm, es una concentración de vapor de  $H_2O$  significativa porque es similar a la  $C_i$  de NO en un experimento convencional, típicamente de 1 ppm. Para estudiar el efecto de la humedad en la constante de velocidad de reacción se realizaron experimentos modificando la concentración inicial de NO así como la humedad relativa dentro del sistema. La Figura 3.22b muestra la evolución de la conversión de NO en presencia del fotocatalizador  $TiO_2$  E-16 en un experimento realizado ahora con un 70% de humedad relativa. Como se observa, los primeros minutos de reacción la conversión de NO es más rápida probablemente debido a que parte de los sitios activos en el fotocatalizador están siendo ocupados por las moléculas de agua, las cuales participan en la fotooxidación de NO. Este fenómeno se asocia al tipo de superficie de  $TiO_2$ , la cual es hidrofílica y en contacto con agua origina la formación de mono y multicapas sobre su superficie, lo que influye de manera notable en la adsorción de moléculas de agua, las cuales contribuyen a la formación de radicales ( $OH^*$ ) que participan en la reacción de oxidación del gas contaminante [101, 102].

A medida que transcurre el tiempo, el porcentaje de NO convertido va incrementándose hasta alcanzar un valor de 95, 87 y 83% cuando se utilizó una concentración inicial de 600, 1000 y 1500 ppb de NO, respectivamente. De acuerdo con los resultados obtenidos en los experimentos anteriores, las moléculas de agua contribuyen a la generación de radicales hidroxilo (ecuación 1.14) incrementando la eficiencia global de la reacción. Lo anterior queda

plasmado en el comparativo de los grados de conversión alcanzados cuando se realizaron los experimentos con vapor de agua  $<0.4$  ppm donde los valores fueron de 87, 80 y 47%.



**Figura 3.22. Conversión de NO en función del tiempo de irradiación en presencia de a.  $<0.4$  ppm de H<sub>2</sub>O y b. 70% Hr. ( $Q= 1$  L·min<sup>-1</sup>,  $I=0.39$  W·m<sup>-2</sup>).**

La Tabla 3.5 lista los resultados obtenidos de los experimentos que se realizaron en presencia de 70% Hr. Como se observa, el valor de la constante de adsorción de NO en presencia de un 70% Hr resultó ser  $2.2$  m<sup>3</sup>·mg<sup>-1</sup>, el cual es ligeramente menor que el valor obtenido cuando el contenido de agua fue a nivel de trazas ( $<0.4$  ppm,  $I=0.39$  W·m<sup>-2</sup>). Lo anterior indica una ligera disminución de la concentración de moléculas de NO debido probablemente a la presencia de las moléculas de agua.

La mayor adsorción de moléculas de H<sub>2</sub>O en presencia de 70% Hr promueve una menor recombinación del par hueco-electrón, por la reacción entre la molécula de H<sub>2</sub>O con los huecos generados en la banda de valencia del TiO<sub>2</sub> para la producción de radicales OH<sup>•</sup>, los cuales tienen la función principal

de oxidar la molécula de NO hasta NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Adicionalmente, la presencia de un mayor contenido de moléculas de agua en el medio tiene el efecto de regenerar el fotocatalizador al remplazar los productos de reacción (nitratos), los cuales desactivan al fotocatalizador [103]. Por lo anterior, la conversión después de 2 horas de reacción se incrementó en presencia de un 70% Hr.

**Tabla 3.5. Experimentos de oxidación de NO bajo diferentes valores de %Hr.**

Humedad relativa (%)	I (W·m <sup>-2</sup> )*	C <sub>NO, inicial</sub> (ppb)	Conversión de NO (%)	k (mg·m <sup>-3</sup> ·s <sup>-1</sup> )	K <sub>d</sub> (m <sup>3</sup> ·mg <sup>-1</sup> )
<0.4 ppm	0.39	600	87.7	0.02	2.4
		1000	80.0		
		1500	47.1		
70	0.39	600	95.5	0.03	2.2
		1000	86.9		
		1500	83.1		
<0.4 ppm	0.80	600	90.1	0.05	1.1
		1000	90.0		
		1500	72.0		
70	0.80	600	98.2	0.06	0.7
		1000	97.6		
		1500	95.3		

\* Irradiación UV.

Adicionalmente se realizaron experimentos incrementando la irradiancia del sistema para observar la tendencia hidrofílica en la superficie del TiO<sub>2</sub> en presencia de un mayor porcentaje de humedad (sección 3.5.3) (véase Figura

3.23). El grado de conversión de NO fue notablemente superior en presencia de humedad y bajo un valor mayor de irradiancia en comparación con los experimentos realizado con un valor menor de humedad (Figura 3.23a-b).

La disminución observada en la constante de adsorción respecto al incremento en la irradiancia y humedad en el reactor fotocatalítico es acorde a lo reportado en la literatura [104, 105]. Dicha disminución puede ser explicada por una mayor afinidad de las moléculas de H<sub>2</sub>O para ser adsorbidas en la superficie de TiO<sub>2</sub> debido al desarrollo de la propiedad hidrofílica de la superficie (por aumento de la irradiancia) y por una mayor concentración de moléculas de H<sub>2</sub>O. La adsorción de moléculas de agua sobre la superficie de TiO<sub>2</sub> implica una disminución en su ángulo de contacto, lo cual caracteriza a una superficie hidrofílica. Por lo tanto, los resultados obtenidos confirman que la superficie de TiO<sub>2</sub> desarrolla un mayor carácter hidrofílico en presencia de una mayor irradiancia y humedad relativa. Asimismo, la desactivación del fotocatalizador se inhibió bajo estas condiciones, producto de la generación de un mayor número de radicales OH<sup>•</sup>, incluso cuando la concentración inicial del gas contaminante fue igual a 1.5 ppm.

La oxidación fotocatalítica de NO en presencia de TiO<sub>2</sub> se ve altamente favorecida en presencia de un 70% de humedad relativa y un alto valor de irradiación UV. La conclusión anterior es importante debido a que de acuerdo con los resultados obtenidos se demuestra la importancia de la contribución de los radicales OH<sup>•</sup> en la conversión de NO.

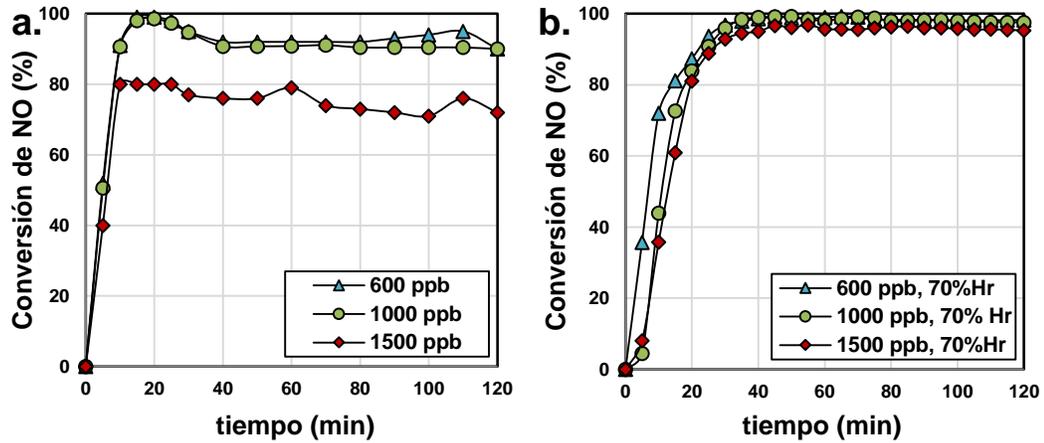


Figura 3.23. Conversión de NO en función del tiempo de irradiación en presencia de a:  $<0.4 \text{ ppm H}_2\text{O}</math> y b.  $70\% \text{ Hr}</math>. ( $Q= 1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $I=0.8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ).$$

De acuerdo con los resultados antes descritos, la humedad relativa puede considerarse como un reactivo adicional. En este sentido, Turchi y colaboradores propusieron un modelo que representa la velocidad de reacción en términos de más de un reactivo adicional, como en este caso la humedad relativa [106]. De este modo, la ecuación que describe la desaparición de NO tomando en cuenta la humedad relativa se muestra en la ecuación 3.14.

$$r_{NO} = \frac{K_d C_g}{1 + K_d C_g + K_{dH_2O} C_{gH_2O}} \alpha_1 (-1 + \sqrt{1 + \alpha_2 I}) \quad (3.14)$$

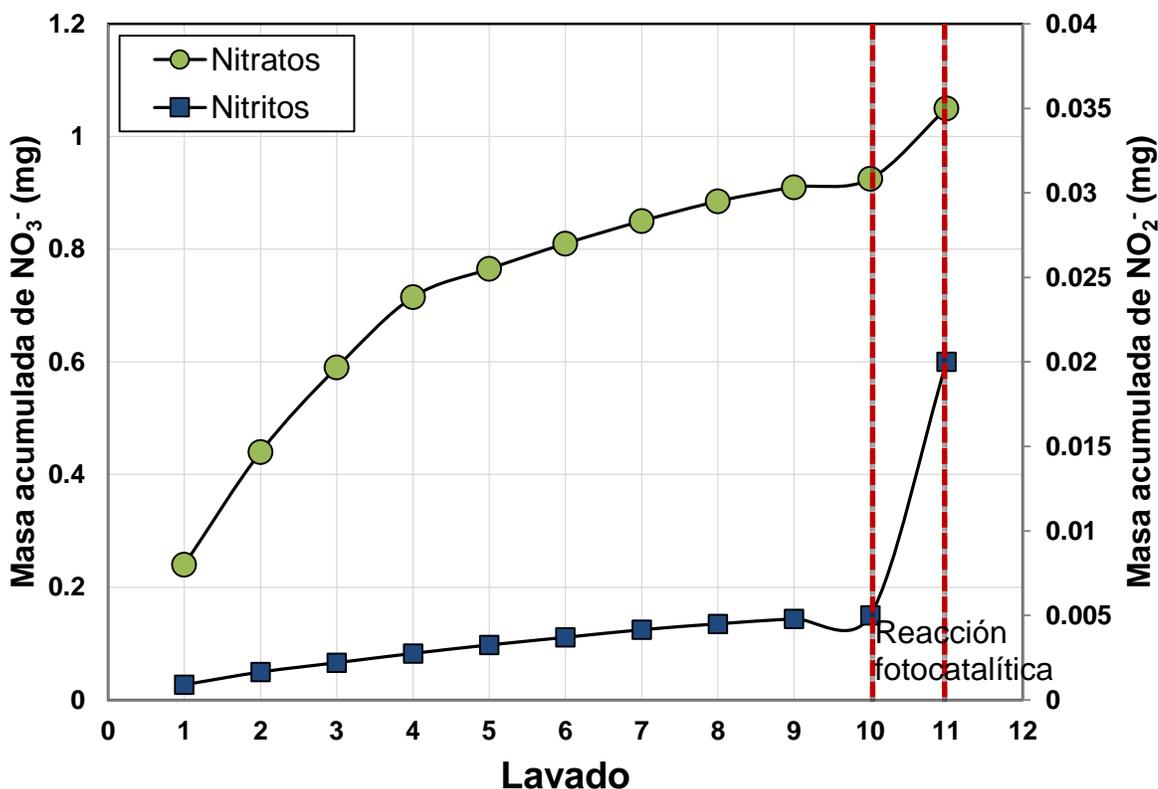
### 3.6. Análisis de productos de reacción

El sistema de medición analítico de gases  $\text{NO}_x$  permite la identificación y cuantificación de NO y  $\text{NO}_2$ . Sin embargo, en todos los experimentos realizados en el presente trabajo no se detectó presencia apreciable de  $\text{NO}_2$  en la mezcla de gases de salida del reactor, lo que indica la capacidad de  $\text{TiO}_2$  para llevar a

cabo una oxidación de NO más allá de una simple oxidación a NO<sub>2</sub>. En consecuencia, el análisis de iones nitrato y nitrito (ecuaciones 1.15-1.17) se volvió una parte fundamental de este estudio.

La formación de nitratos fue cuantificada tomando de manera representativa los experimentos fotocatalíticos que se llevaron a cabo bajo un flujo volumétrico igual a 1 L·min<sup>-1</sup>, 1 ppm inicial de NO, <0.4 ppm de H<sub>2</sub>O e irradiancia igual a 0.39, 0.55 y 0.8 W·m<sup>-2</sup>. Adicionalmente, se realizó un experimento en presencia de un 70% Hr para estudiar el efecto de las moléculas de H<sub>2</sub>O sobre la oxidación completa de NO a NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. En términos generales, la formación de nitratos, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, se incrementó de manera proporcional al incrementar la conversión de NO. Respecto a la formación de nitritos, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, la masa obtenida no siguió una tendencia clara respecto a la conversión de NO alcanzada.

Considerando las condiciones operativas del experimento fotocatalítico, la máxima cantidad teórica de nitratos formados en el transcurso de la reacción es de 0.1 mg. No obstante, un lavado previo al experimento fotocatalítico del fotocatalizador arrojó valores considerablemente altos de nitratos provenientes de la etapa de síntesis (>0.1 mg). Por esta razón se llevaron a cabo 10 lavados del fotocatalizador, previo al experimento fotocatalítico, con el fin de extraer los iones nitrato presentes inicialmente en el material. Según los valores observados en la Figura 3.24, la masa acumulada de ambos iones (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) se incrementó conforme se realizaron los lavados de dichos polvos hasta llegar a un valor constante, indicando la imposibilidad de extraer más iones adsorbidos del fotocatalizador.

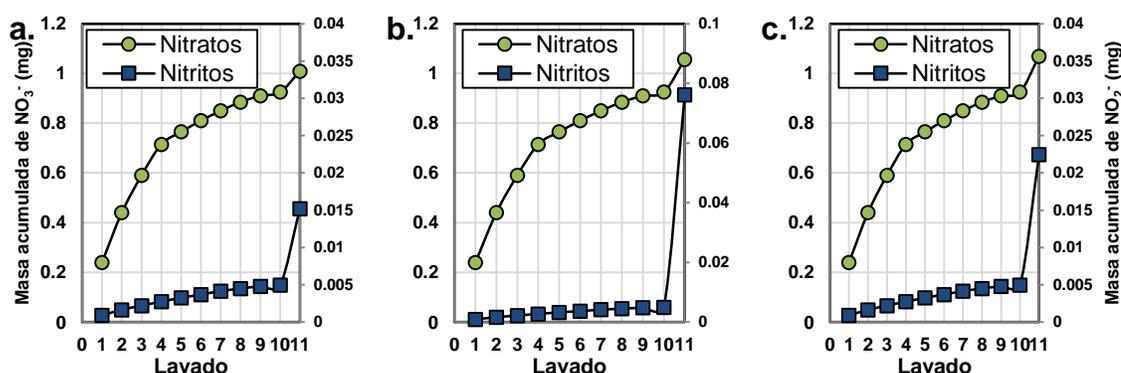


**Figura 3.24.** Masa acumulada de productos de reacción ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ) al utilizar  $\text{TiO}_2$  E-16 como fotocatalizador. ( $I=0.39\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ ,  $Q=1\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $C_i=1\text{ ppm}$ ,  $H_r<0.4\text{ ppm}$ ).

En el último lavado, previo al experimento fotocatalítico, la masa registrada de  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NO}_2^-$  se incrementó 1.6 y 3% respecto al lavado previo, respectivamente. Como se observa en la Figura 3.24, de manera significativa con respecto a la diferencia observada entre los últimos lavados sucesivos, la masa acumulada de iones nitrato y nitrito se incrementó significativamente en el onceavo lavado, luego del experimento fotocatalítico. El análisis de iones nitrato y nitrito de dicho lavado se asoció a la generación de estos iones producto de la oxidación de la molécula de  $\text{NO}$  bajo las condiciones antes descritas. En este sentido, la conversión de  $\text{NO}$  a iones  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NO}_2^-$  fue de un 41 y 0.4%, respectivamente.

Adicionalmente, se evaluó el grado de conversión de NO a  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NO}_2^-$  cuando la muestra  $\text{TiO}_2$  E-16 fue utilizada bajo diferentes condiciones experimentales. Se observó que al incrementar la irradiancia en el sistema el porcentaje de conversión de NO a  $\text{NO}_3^-$  se incrementó hasta llegar a un valor igual a 77% cuando se utilizó la mayor irradiancia en el reactor ( $0.8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ) (Figura 3.25 a, b). Respecto a la formación de nitritos, el valor más alto obtenido fue en el experimento realizado con el valor más alto de irradiancia, alcanzando un porcentaje de conversión de NO a  $\text{NO}_2^-$  igual a 3%.

Asimismo, se realizó un experimento modificando la humedad relativa del sistema. El resultado de la cuantificación de iones  $\text{NO}_3^-$  reveló que en presencia de un 70%Hr la conversión de NO a productos inocuos fue mayor en comparación con los experimentos anteriores, alcanzando un porcentaje de conversión de NO a  $\text{NO}_3^-$  igual a 85% (Figura 3.25c). Asimismo, la formación de iones nitrito fue baja ( $<0.7\%$  de NO a  $\text{NO}_2^-$ ), lo que indica la capacidad del fotocatalizador de llevar a cabo una oxidación completa en gran porcentaje bajo una humedad relativa de 70%Hr.



**Figura 3.25. Masa acumulada de productos de reacción ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ) bajo diferentes condiciones operativas: a.  $0.55 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ , b.  $0.8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  y c. 70%Hr. ( $Q=1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $C_i=1 \text{ ppm}$ ).**

Los porcentajes de conversión de NO a NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y NO<sub>2</sub><sup>-</sup> se muestran en la Tabla 3.6. Los resultados obtenidos indican que la muestra sintetizada en el presente trabajo actúa como un fotocatalizador eficiente para la remoción del gas contaminante NO a productos inocuos, alcanzado bajo diferentes condiciones de operación porcentajes de conversión de NO a NO<sub>3</sub><sup>-</sup> desde valores mínimos de 41% hasta valores considerablemente altos del 85%.

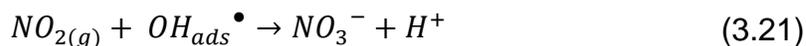
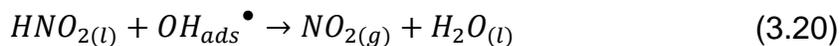
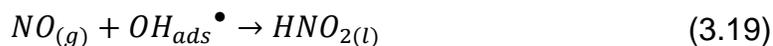
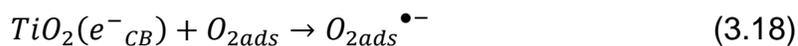
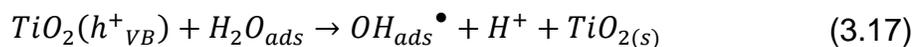
**Tabla 3.6. Experimentos de oxidación de NO bajo diferentes condiciones.**

Condiciones	Conversión de NO (%)	Conversión NO→NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (%)	Conversión NO→NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (%)
1 ppm; 1 L·min <sup>-1</sup> ; 0.39 W·m <sup>-2</sup> ; <0.4 ppm H <sub>2</sub> O.	82.0	41.2	0.40
1 ppm; 1 L·min <sup>-1</sup> ; 0.55 W·m <sup>-2</sup> ; <0.4 ppm H <sub>2</sub> O.	85.9	49.9	0.41
1 ppm; 1 L·min <sup>-1</sup> ; 0.8 W·m <sup>-2</sup> ; <0.4 ppm H <sub>2</sub> O.	95.4	77.3	2.85
1 ppm; 1 L·min <sup>-1</sup> ; 0.39 W·m <sup>-2</sup> ; 70%Hr.	91.3	85.0	0.70

### 3.7. Mecanismo de reacción

De acuerdo con los reportes que existen en la literatura, cuyos resultados se describieron en la sección 1.8, el mecanismo de oxidación de NO se detalla en las ecuaciones 3.16-3.22.





Sobre la base de los resultados obtenidos, la Figura 3.26 esquematiza el mecanismo de reacción de NO utilizando  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador donde el producto de reacción principal fueron los iones nitrato. El mecanismo de reacción que prevalece en la oxidación de NO bajo las distintas condiciones experimentales se basa en la oxidación de la molécula de agua por medio de los huecos generados en la banda de valencia del  $\text{TiO}_2$  por el proceso fotocatalítico.

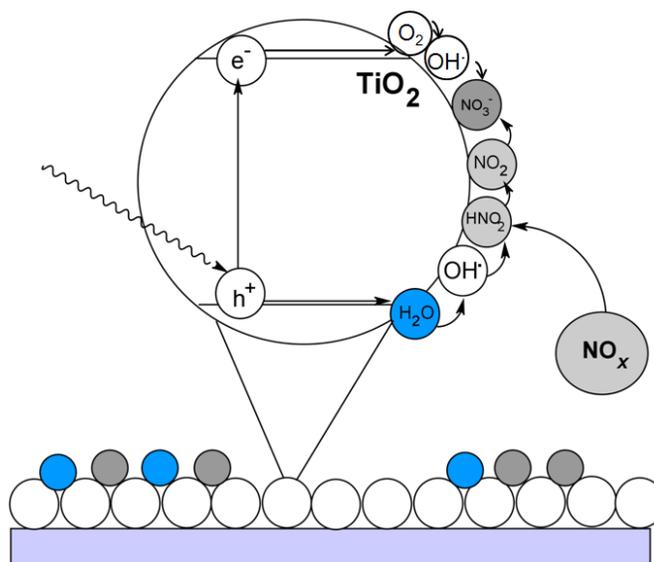


Figura 3.26. Esquema del proceso de eliminación de gases  $\text{NO}_x$  en presencia de  $\text{TiO}_2$  bajo radiación UV.

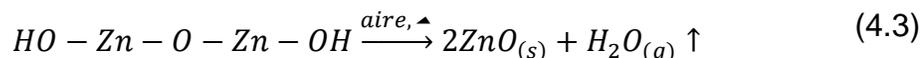
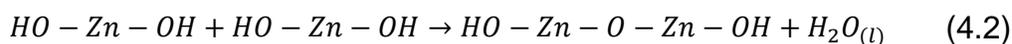
# CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

## ZnO.

### 4.1. Síntesis de ZnO

La síntesis de ZnO se llevó a cabo por el método sol-gel utilizando como material precursor acetato de zinc. Las sales metálicas son ampliamente utilizadas en la síntesis de ZnO debido a su bajo costo y disponibilidad, las cuales pueden ser orgánicas o inorgánicas. Las sales precursoras inorgánicas como el nitrato de zinc presentan desventajas debido a la inclusión de especies aniónicas en el producto final [107]. Por otro lado, la parte iónica de las sales orgánicas como el acetato de zinc es removida eficientemente del gel mediante un tratamiento térmico.

La preparación de ZnO involucró cuatro pasos: solvatación, hidrólisis, polimerización y por último la cristalización de ZnO. El primer paso consistió en la solvatación del acetato de zinc en etanol, posteriormente ocurrió la hidrólisis, durante la cual se llevó a cabo la remoción de los iones acetato. Lo anterior resultó en la formación de un gel coloidal de hidróxido de zinc ( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ) (ecuación 4.1). La formación del gel coloidal condujo a una solución supersaturada que fue la precursora de la nucleación. Posteriormente, la unión de dos moléculas de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  experimenta una condensación para formar enlaces Zn-O-Zn (ecuación 4.2) y finalmente después del tratamiento térmico el óxido de zinc (ZnO) (ecuación 4.3) [108].



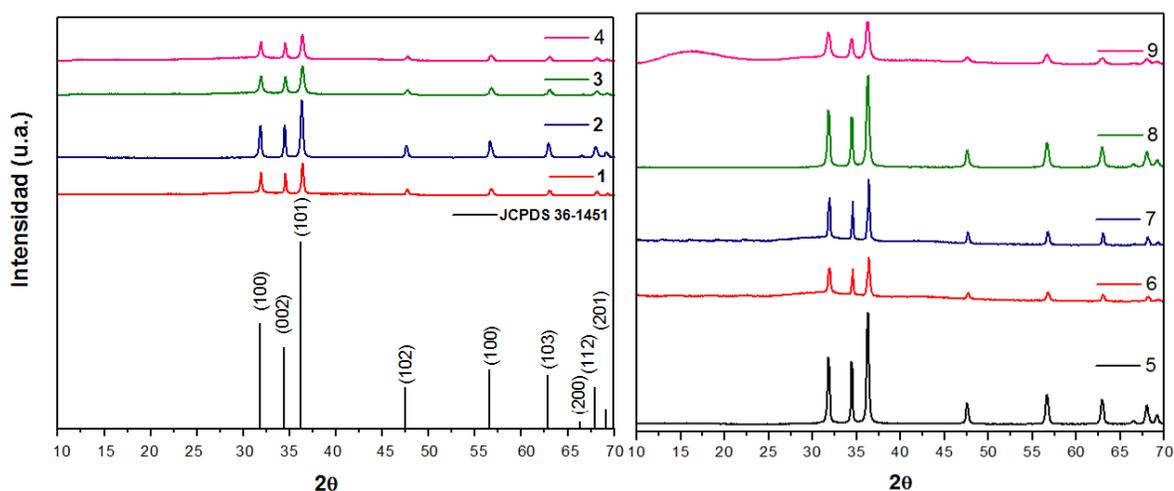
## 4.2. Caracterización

### 4.2.1. Difracción de rayos-X en polvo

Las nueve muestras de ZnO sintetizadas bajo distintas condiciones experimentales, de acuerdo al análisis multivariado, fueron caracterizadas por difracción de rayos-X en polvo. Los polvos obtenidos después del proceso de evaporación del solvente fueron utilizados como precursor para la formación de ZnO mediante un tratamiento térmico a 300°C. Los polvos resultantes presentaron una coloración blanca. En la Figura 4.1 se muestran los difractogramas obtenidos para las nueve muestras sintetizadas de ZnO. El análisis de los difractogramas confirmó que la totalidad de las líneas de difracción correspondieron con las pertenecientes al ZnO en su forma cristalina de wurtzita, de acuerdo a la tarjeta del JCPDS 36-1451.

En los difractogramas de la Figura 4.1 se observan diferencias en la cristalinidad de las muestras de ZnO, lo que está relacionado de manera directa con su tamaño de cristalito. En este sentido, las muestras de ZnO presentaron un tamaño de cristalito en el rango de 26 a 104 nm, cuyos valores frontera correspondieron con las muestras E-9 y E-2, respectivamente (véase Tabla 4.1). En general, las muestras sintetizadas con la menor concentración del precursor orgánico (0.02 M) desarrollaron valores bajos de tamaños de cristalito (muestras E-3, E-4 y E-9). La fuerza impulsora de la nucleación y el crecimiento

de los cristales de ZnO es la sobresaturación. En este contexto, la disminución de la concentración del precursor de zinc en el medio implicó una disminución en la sobresaturación y por consiguiente un incremento en el radio crítico ( $r^*$ ). El radio crítico determina el tamaño mínimo que deben tener los núcleos desarrollados para ser estables y no disolverse en el medio, comúnmente se expresa como  $r^* = (2\Omega \cdot \gamma) / [k_B \cdot T \cdot \ln(S)]$  donde S es la sobresaturación,  $\Omega$  es el volumen molecular,  $\gamma$  es la energía superficial libre por unidad de área,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y T es la temperatura [109]. A medida que el precursor de zinc es consumido durante el crecimiento de los cristales, S disminuye lo que provoca un aumento en  $r^*$ . Dicho incremento en  $r^*$  implica una baja velocidad de crecimiento y por lo tanto un menor tamaño de cristalito desarrollado [110].



**Figura 4.1. Difractogramas de ZnO sintetizado mediante el método sol-gel bajo las condiciones experimentales descritas en la Tabla 1.3.**

Respecto a la relación de la concentración de  $\text{NH}_4\text{OH}$  en el medio reactivo y el tamaño de cristalito, al utilizar una mayor relación molar de base y acetato de zinc, la tendencia del tamaño de cristalito fue hacia valores menores (muestras E-9, E-6 y E-4). Una vez ocurrida la nucleación, los iones  $\text{OH}^-$  en exceso son adsorbidos en el plano (001) lo que inhibe el subsecuente crecimiento de cristales de ZnO [111].

**Tabla 4.1. Propiedades físicas de ZnO preparado mediante diferentes condiciones experimentales por el método sol-gel.**

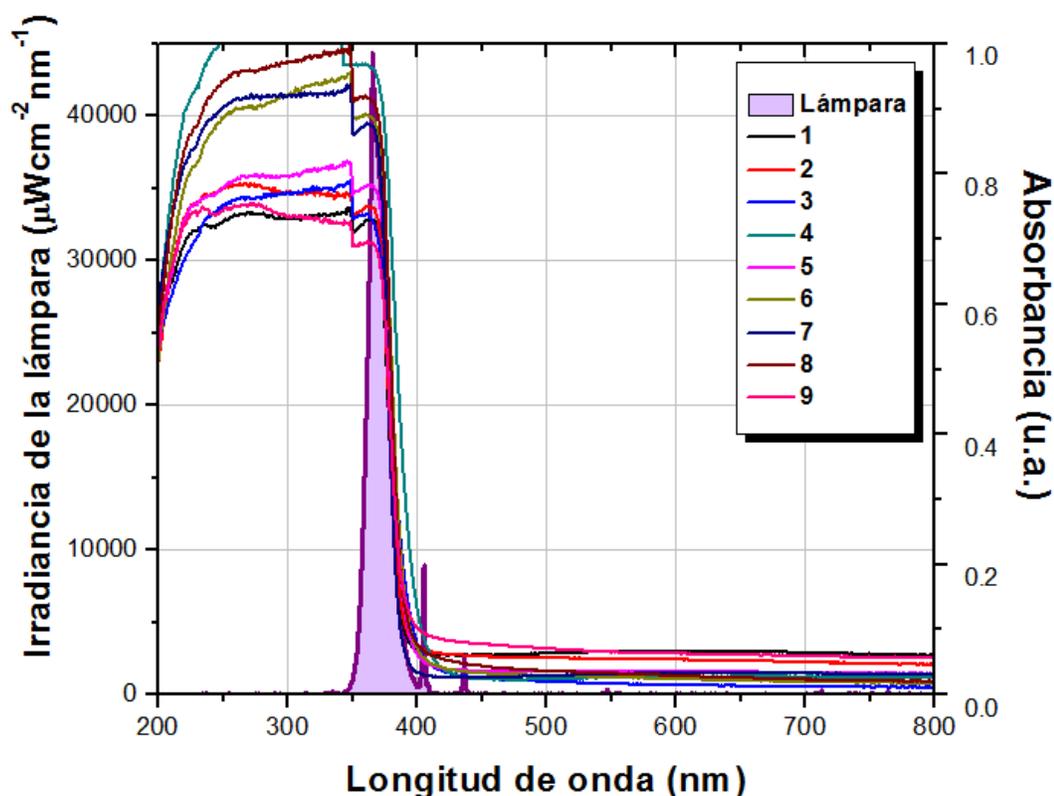
Muestra de ZnO	Tamaño de cristalito (nm)	Tamaño de partícula <sup>1</sup> (nm)	Band gap (eV)	Área superficial (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
1	59.5	L=180, D=36	3.28	13.1
2	103.9	L=130, D=42	3.29	16.0
3	41.6	35.4	3.26	26.9
4	40.5	31.5	3.25	27.3
5	69.1	45.5	3.26	14.2
6	36.7	L=191, D=38	3.27	13.1
7	46.1	L=200, D=37	3.27	9.0
8	51.9	D=33.89 <sup>2</sup> , L=166, D=39 <sup>3</sup>	3.27	16.7
9	26.4	47.61	3.26	29.8

<sup>1</sup> Valor promedio, <sup>2</sup> Partículas semi-esféricas y <sup>3</sup> barras.

#### 4.2.2. Espectroscopía de reflectancia difusa

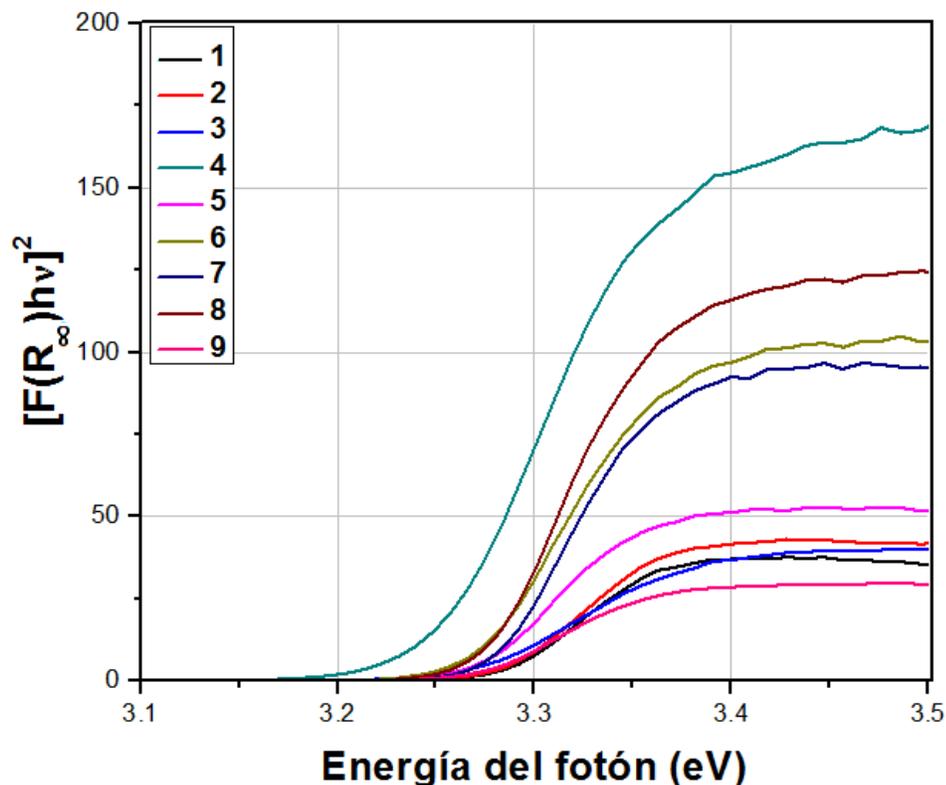
Los espectros de absorción de las muestras de ZnO sintetizadas, así como el espectro de emisión de la lámpara utilizada en los experimentos fotocatalíticos se muestran en la Figura 4.2. Como se observa, la energía

emitida por la lámpara proporciona la energía necesaria para excitar al sólido semiconductor y producir el par hueco-electrón, el cual posteriormente participará en la reacción de eliminación del contaminante gaseoso.



**Figura 4.2. Espectros de absorción de ZnO sintetizado por el método sol-gel y espectro de emisión obtenido de la fuente de radiación UV.**

Con el uso de los datos de reflectancia difusa se calcularon los valores de energía de banda prohibida de ZnO a partir de las curvas obtenidas en la Figura 4.3. La energía de banda prohibida resultó ser similar entre las muestras sintetizadas de ZnO, cuyos valores apenas fluctuaron de 3.25 a 3.29 eV (véase Tabla 4.1). Asimismo se observaron diferencias en la cantidad de radiación absorbida entre las muestras, siendo esta capacidad mayor en la muestra E-4 y menor en la muestra E-9.



**Figura 4.3. Espectros de reflectancia difusa de muestras de ZnO transformados con la función de Kubelka-Munk en función de la energía del fotón.**

#### 4.2.3. Determinación del valor de área superficial

La determinación del valor de área superficial de los polvos de ZnO sintetizados mediante sol-gel se realizó bajo las condiciones descritas en la sección 2.3.3. En primera instancia, la técnica requiere de la cuantificación del volumen adsorbido de N<sub>2</sub> gas en la superficie de los óxidos mediante la isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>. La Figura 4.4 muestra las isotermas de las nueve muestras de ZnO. Como se observa, el perfil de las curvas de adsorción-desorción en las 9 muestras correspondieron con el tipo II de la clasificación de isotermas, el cual es asociado con un tipo de muestra donde

existe una débil interacción entre la superficie de la muestra y el adsorbato ( $N_2$ ), es decir el material no es poroso y denota una alta energía de adsorción [112].

En la Tabla 4.1 se muestran los valores obtenidos de área superficial para las muestras de ZnO, observándose que el área fluctuó entre 9 y 30  $m^2 \cdot g^{-1}$ . En general, las muestras sintetizadas empleando una menor concentración de precursor de zinc, desarrollaron un mayor valor de área superficial ( $>26 m^2 \cdot g^{-1}$ ). Lo anterior puede asociarse al reducido tamaño de cristalito desarrollado por las muestras E-3, E-4 y E-9, cuyo valor propicia más interfaces disponibles para la adsorción de moléculas de adsorbato ( $N_2$ ) lo que conlleva un aumento en el valor de área superficial. Adicionalmente, la relación entre área superficial y concentración de  $NH_4OH$  no fue tan evidente como la relación correspondiente con el precursor de zinc. Sin embargo, cuando se utilizó 2 M de  $NH_4OH$  el área de las muestras tendió a desarrollar valores ligeramente mayores.

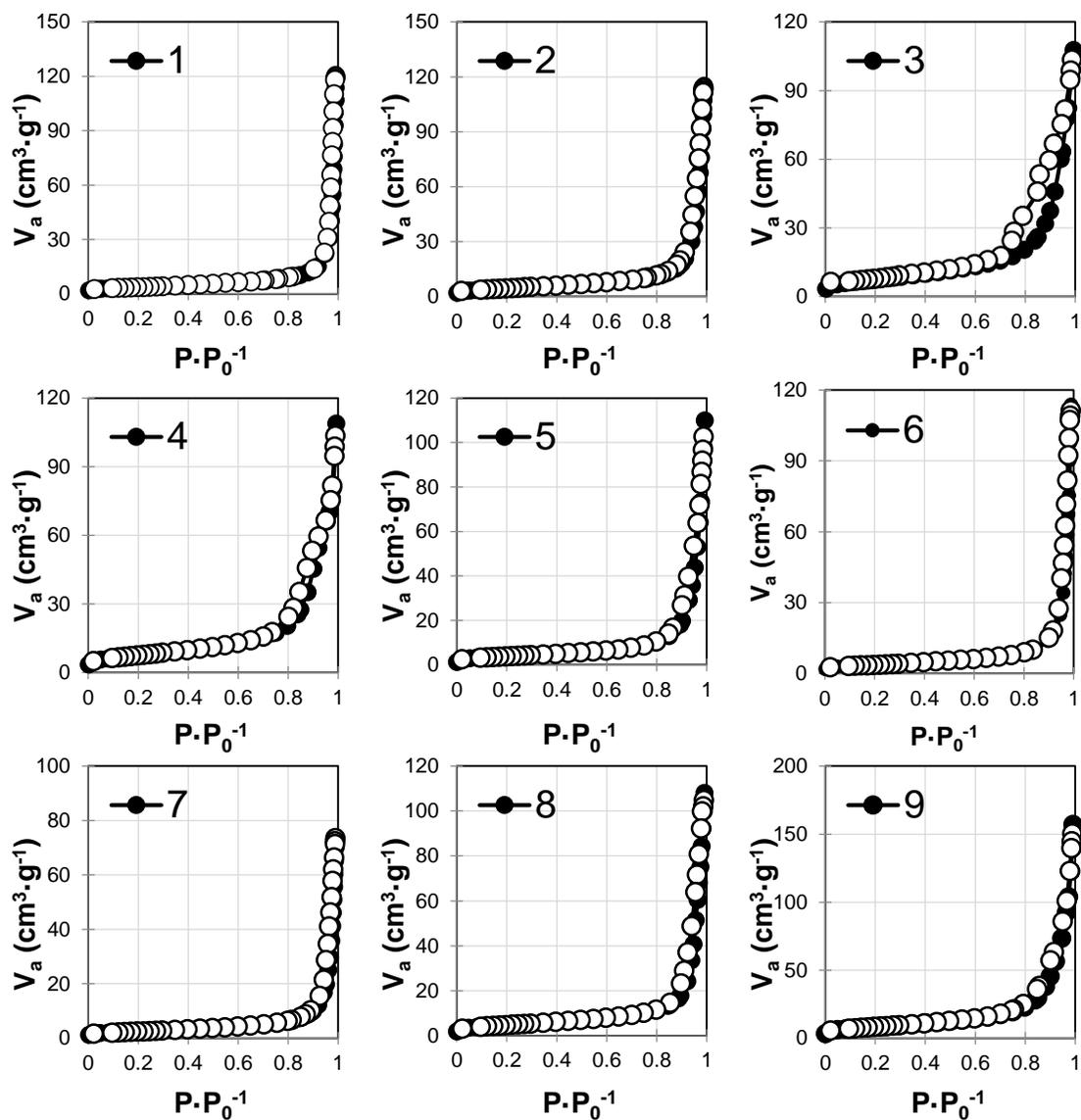
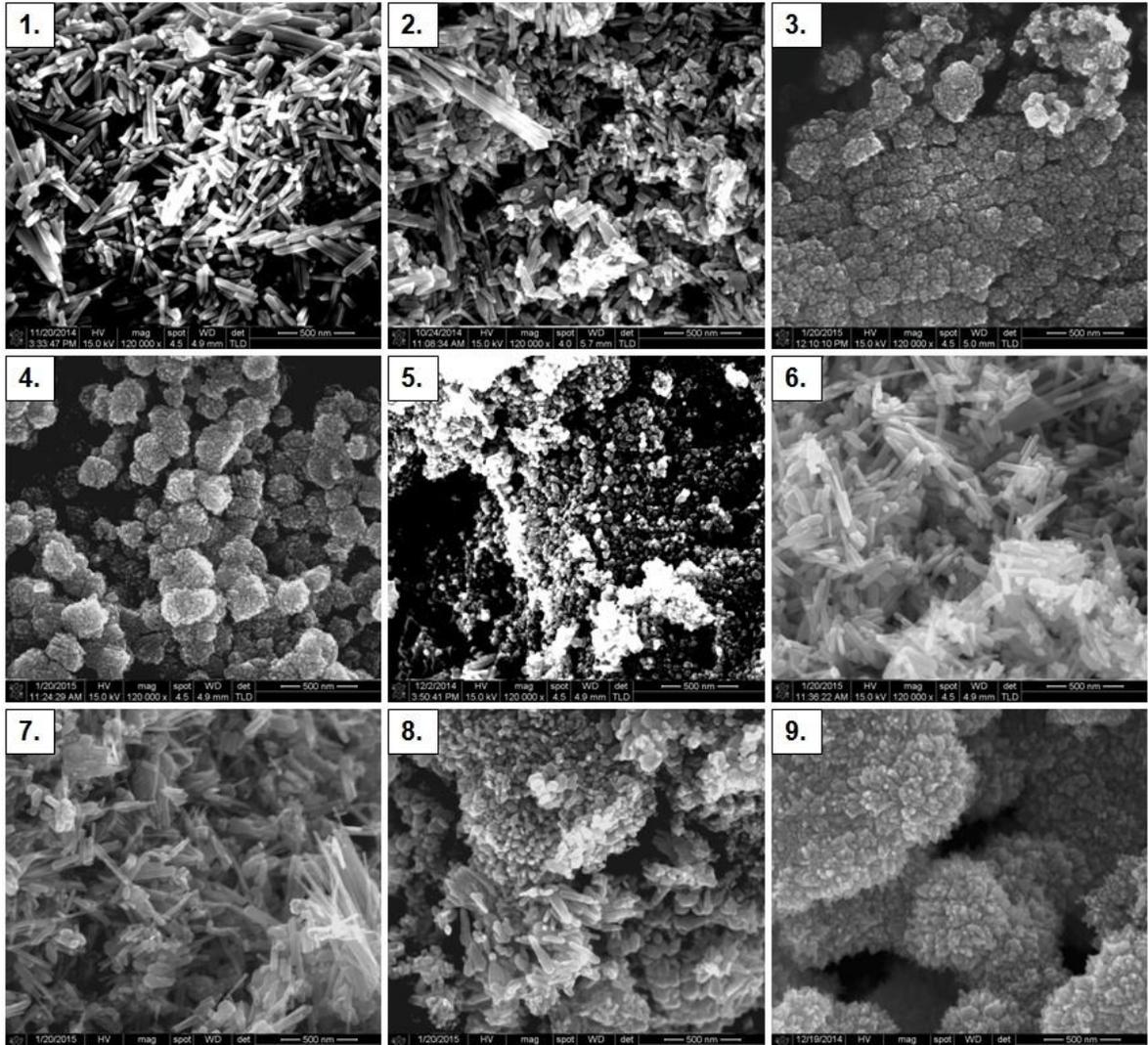


Figura 4.4. Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de las muestras sintetizadas de ZnO.

#### 4.2.4. Microscopía Electrónica de barrido

Las muestras sintetizadas de ZnO fueron analizadas mediante microscopía electrónica de barrido con la finalidad de conocer su morfología. En términos generales, las partículas de ZnO desarrollaron una morfología de

barras en las muestras E-1, E-2 y E-6-8 así como aglomerados de partículas semi-esféricas y de tipo hojuela para las muestras E-3-5, E-8 y E-9 (véase Figura 4.5).



**Figura 4.5. Imágenes de SEM de las muestras de ZnO sintetizadas bajo diferentes condiciones experimentales por el método sol-gel.**

Al utilizar la mayor concentración de acetato de zinc la morfología de las partículas resultó en forma de barras, a excepción de la muestra E-8 que

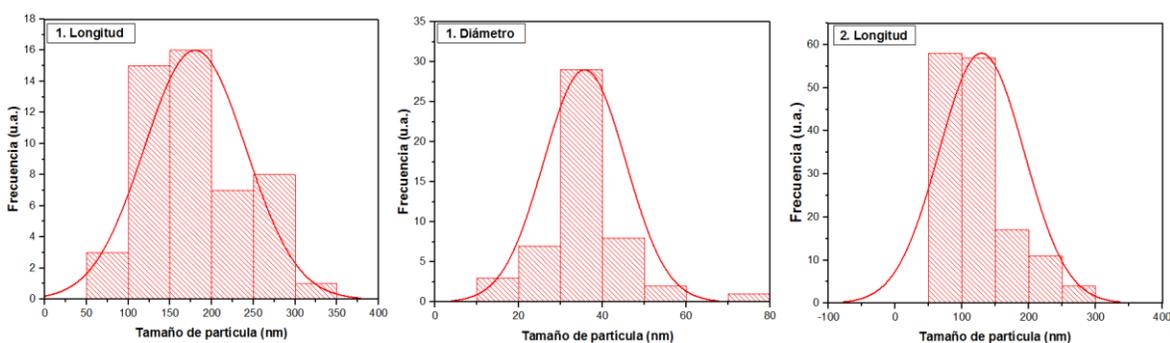
desarrolló ambos tipos de morfología, lo que podría asociarse con un punto de transición entre ambas morfologías. A medida que la concentración de la sal orgánica disminuyó en el medio reactivo, prevaleció la formación de aglomerados de partículas con distinta morfología. Dentro de este grupo, las muestras E-3 y E-4 desarrollaron aglomerados de partículas semiesféricas con una mayor compactación, a diferencia de la muestra E-9 en donde se observó una menor frontera de grano. Estos resultados son acordes con lo reportado por Pacholski et al. quienes propusieron un crecimiento preferencial a través del eje z de la wurtzita del ZnO cuando la concentración de precursor de zinc es mayor de 0.1 M, dando como consecuencia el desarrollo de la morfología en tipo de barras [113]. Cuando la concentración en el medio reactivo de la sal orgánica se incrementa, el ligando orgánico también lo hace lo que previene el contacto entre los planos cristalinos de la estructura hexagonal de ZnO, favoreciendo el crecimiento anisotrópico a través del eje z.

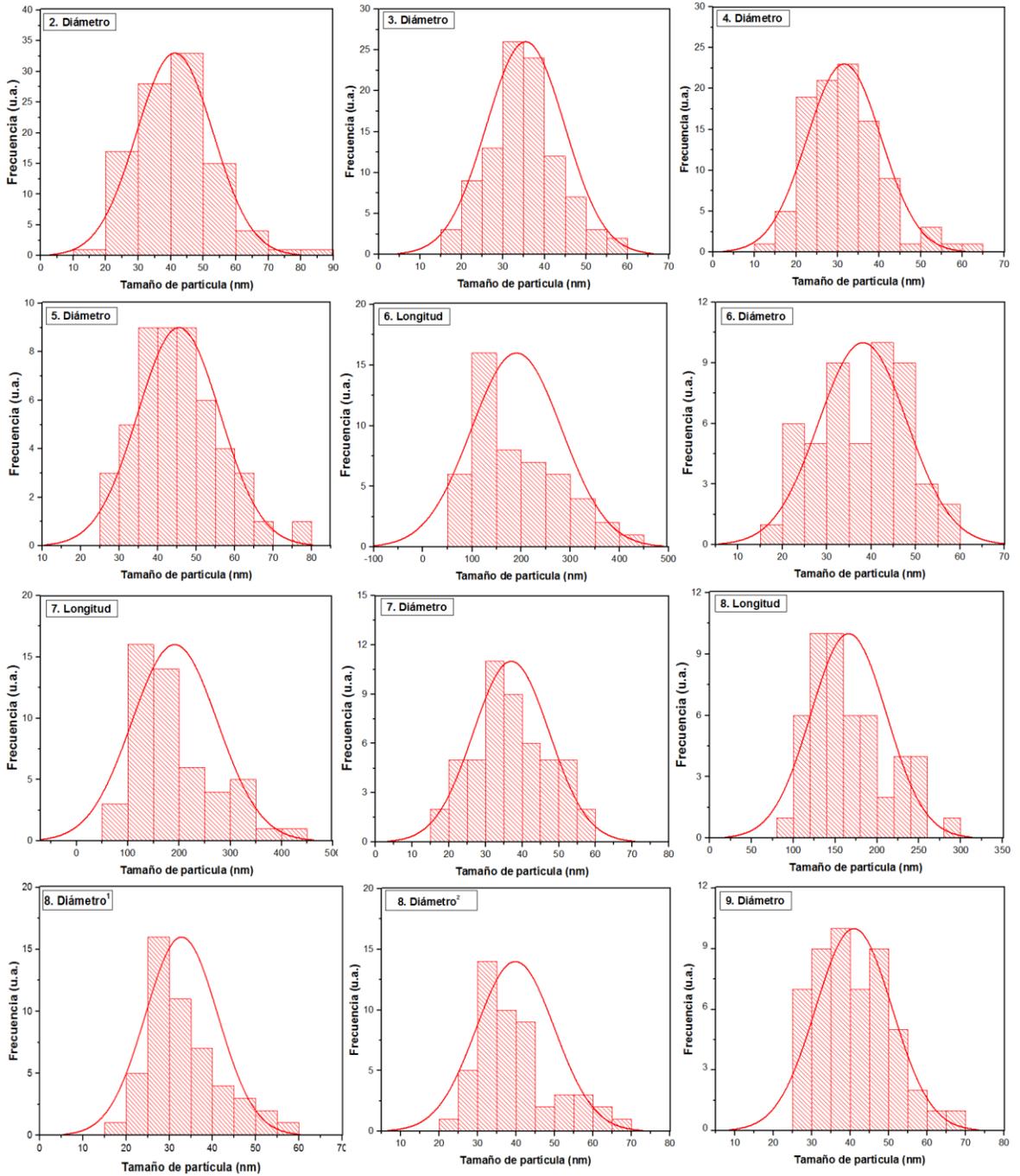
Asimismo, el incrementar la concentración de precursor de zinc en el medio de reacción conlleva a una sobresaturación (S) del medio que provoca una disminución del radio crítico requerido para que los núcleos desarrollados comiencen a crecer. Bajo esta condición el crecimiento de partículas está energicamente favorecido debido a que la formación de cristales de mayor tamaño disminuye la energía superficial de los mismos. Por lo contrario, al utilizar la menor concentración del precursor orgánico (0.02 M) se favorece la formación de partículas de menor tamaño debido al aumento del radio crítico como se mencionó en la sección 4.2.1.

Una vez que se analizó la morfología de cada muestra de ZnO, se calculó el tamaño de partícula promedio tal y como se muestra en la Figura 4.6, cuyos valores se resumen en la Tabla 4.1. Respecto a la morfología de barras, el tamaño de partícula más bajo correspondió a la muestra E-2, la cual presentó

una longitud promedio en sus barras de  $L = 130$  nm. Asimismo, la muestra E-7 desarrolló las barras con una mayor longitud la cual fue alrededor de  $L = 200$  nm. Por otro lado, en las partículas semi-esféricas y de tipo hojuela, la muestra E-4 mostró el menor tamaño de partícula, cuyo valor fue alrededor de  $D = 30$  nm. En términos generales, ya sea para muestras con morfología de barras o de partículas semiesféricas, una mayor dimensión de éstas fue observada al utilizar 2 M de hidróxido de amonio.

Es importante destacar que al utilizar la mayor concentración de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , la cantidad de ZnO obtenido, es decir el rendimiento promedio de la reacción fue mayor ( $>76\%$ ) en comparación con los valores correspondientes al utilizar 2 y 0.8 M de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , cuyos rendimientos promedio fueron 60 y 40%, respectivamente. Este fenómeno está asociado a la mayor generación de especies de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , las cuales eventualmente generaran la nucleación de ZnO (ecuaciones 4.1-4.3). Cabe mencionar que las concentraciones añadidas de hidróxido de amonio en todos los casos fueron mayores a las cantidades estequiométricas requeridas por la ecuación 4.1.



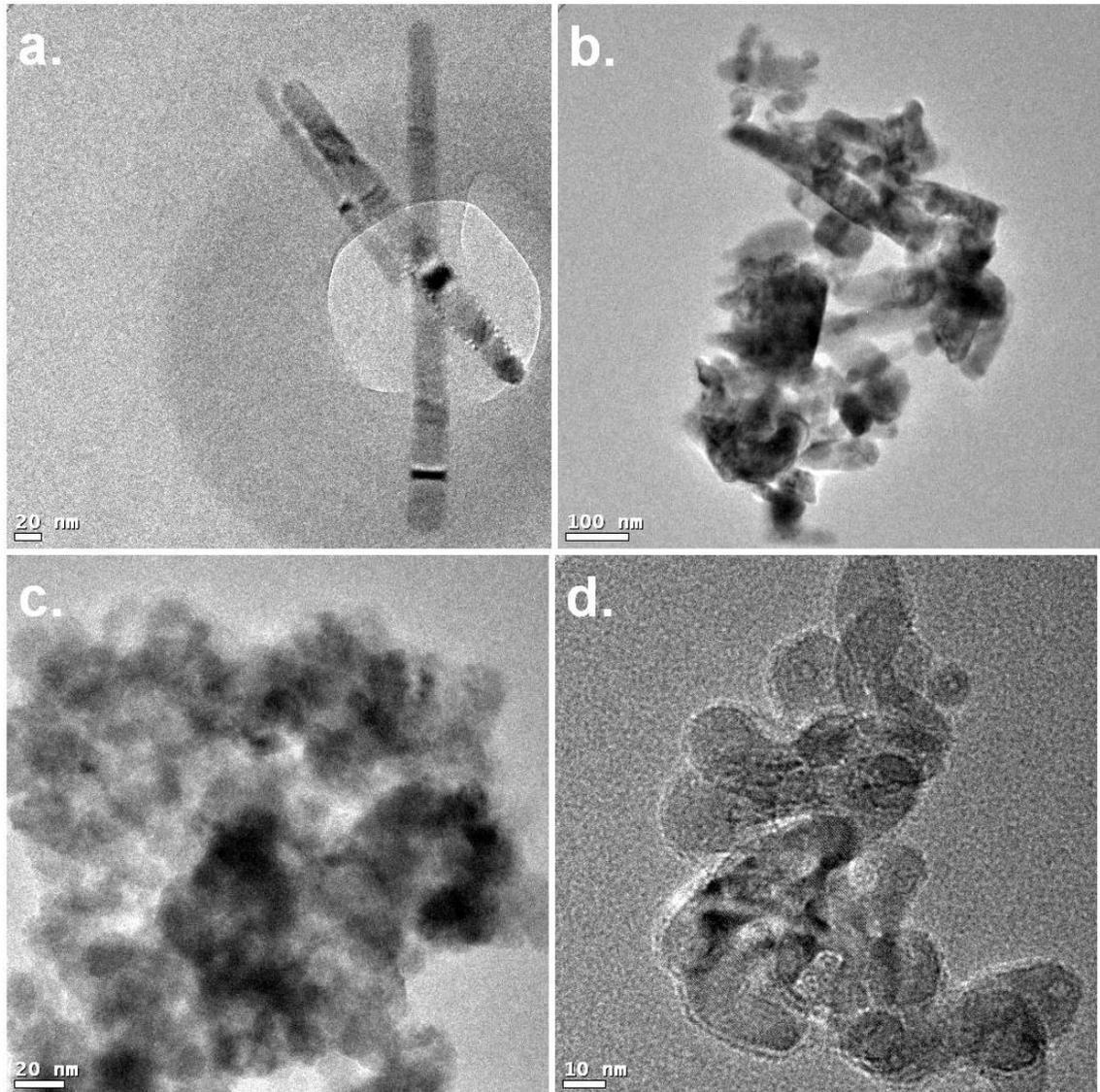


**Figura 4.6. Distribución de tamaño de partícula de las muestras de ZnO sintetizadas por sol-gel.**

#### 4.2.5. Microscopía electrónica de transmisión

La morfología de muestras representativas de ZnO fue analizada más a detalle mediante microscopía electrónica de transmisión. Las muestras observadas mediante esta técnica fueron la E-5 y E-9, las cuales como se discutirá más adelante alcanzaron el grado de conversión de NO más bajo y más alto, respectivamente.

En la Figura 4.7a-b se observa la morfología de la muestra ZnO E-5, la cual consistió en una mezcla de partículas con formas poliédricas y de barras, las cuales no alcanzaron a ser observadas mediante el análisis morfológico realizado por SEM. El tamaño de partícula promedio para la muestra E-5 calculado a partir de la Figura 4.7b fue 61 nm, el cual resultó similar a su tamaño de cristalito correspondiente. Por otro lado, como se observa en la Figura 4.7c, la morfología observada en la muestra de ZnO E-9 consistió en aglomerados de partículas semiesféricas, las cuales a una mayor magnificación mostraron una morfología de habichuelas con un tamaño promedio igual a 14 nm (Figura 4.7d). Este valor estimado de manera local, es significativamente menor que el calculado a partir de su imagen SEM y a partir de la ecuación de Scherrer, los cuales contemplan en su cálculo un valor promedio de sus partículas.



**Figura 4.7. Imágenes TEM de muestras representativas de ZnO sintetizadas por el método sol-gel: a-b. E-5 y c-d.E-9.**

Con el objetivo de identificar los planos cristalinos presentes en las muestras E-5 y E-9 de ZnO se realizaron imágenes a alta resolución (HRTEM). Como resultado de este análisis, en la muestra E-5 se observaron los planos cristalográficos (100), (002) y (101) (Figura 4.8a-b). Es importante destacar que el plano (100) apareció de manera recurrente en diferentes zonas de las partículas analizadas de la muestra E-5. Por otro lado, el análisis realizado en

las partículas de ZnO de la muestra E-9 reveló una orientación preferencial respecto al plano (002) (Figura 4.8c-d). No obstante, el plano (101) apareció en dichas partículas en forma minoritaria. Lo anterior constituye un elemento diferenciador entre las muestras, mismo que será más adelante discutido en relación con la actividad fotocatalítica de los materiales.

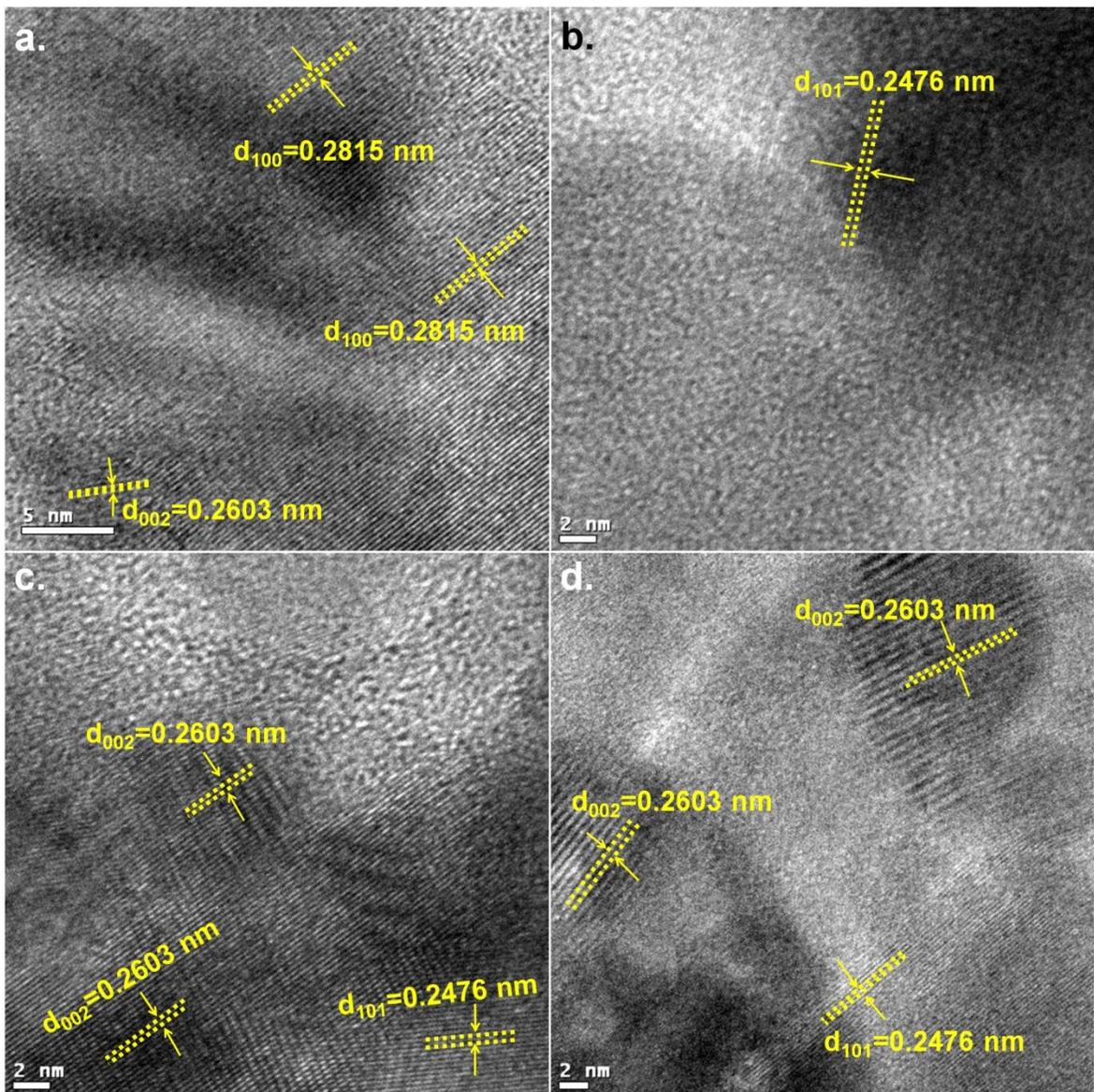
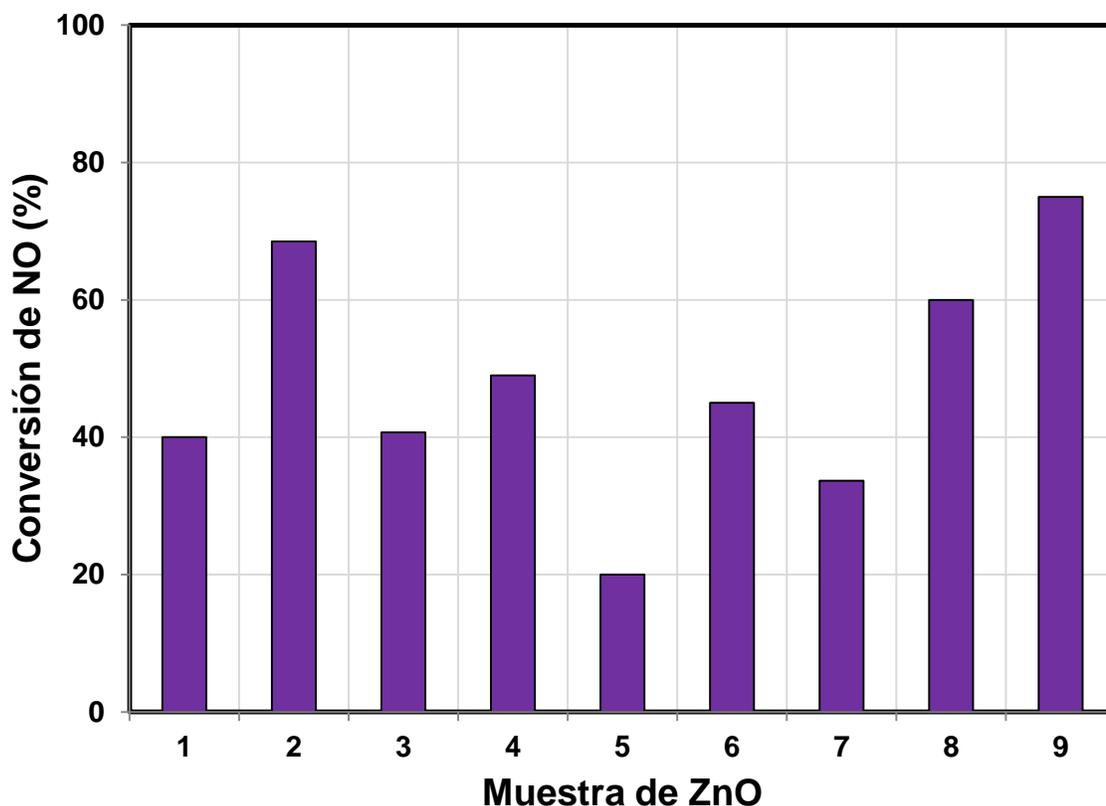


Figura 4.8. Imágenes HRTEM de muestras representativas de ZnO sintetizadas por el método sol-gel: a-b.E-5 y c-d. E-9.

### 4.3. Purificación de aire mediante fotocatalisis heterogénea

La evaluación de la actividad de ZnO para actuar como fotocatalizador fue realizada en la reacción de fotooxidación de NO en aire. Las condiciones de operación fueron similares a las utilizadas en los experimentos que se realizaron en la sección 3.3 para TiO<sub>2</sub>. Para este efecto, con el fin de diferenciar la actividad de cada una de las muestras, se empleó una masa de fotocatalizador de sólo 50 mg dispersos en un área expuesta a la radiación de 0.08 m<sup>2</sup>. La Figura 4.9 muestra el grado de conversión de NO alcanzado luego de 2 h de radiación UV cuando se utilizó como fotocatalizador cada una de las 9 muestras sintetizadas de ZnO. Los resultados obtenidos muestran que la muestra E-9 alcanzó la mayor conversión después de transcurridas 2 horas de reacción con un valor de 75%. Por su parte, la muestra E-5 con un grado de conversión de 20% resultó ser la muestra con menor actividad.



**Figura 4.9. Conversión de NO (%) bajo irradiación UV utilizando como fotocatalizador ZnO preparado bajo distintas condiciones experimentales ( $m=50$  mg,  $Q= 1$  L·min<sup>-1</sup>,  $I=0.39$  W·m<sup>-2</sup>).**

La Figura 4.10 muestra la evolución del grado de conversión de NO durante 2 horas de reacción de las muestras E-5 y E-9. La diferencia entre los valores de porcentaje de conversión de NO alcanzado al utilizar ZnO E-5 y E-9 como fotocatalizadores puede relacionarse con las propiedades físicas de cada muestra. En particular la muestra ZnO E-9 mostró el valor más alto de área superficial así como el tamaño más pequeño de cristalito, lo que favorece una mayor adsorción del contaminante en los sitios activos y una mayor eficiencia en la generación del par hueco-electrón en el proceso fotocatalítico, respectivamente. En ambos casos se observa que 2 h de reacción es tiempo suficiente para alcanzar un estado estacionario, lo que hace que el grado de conversión de NO se mantenga prácticamente constante.

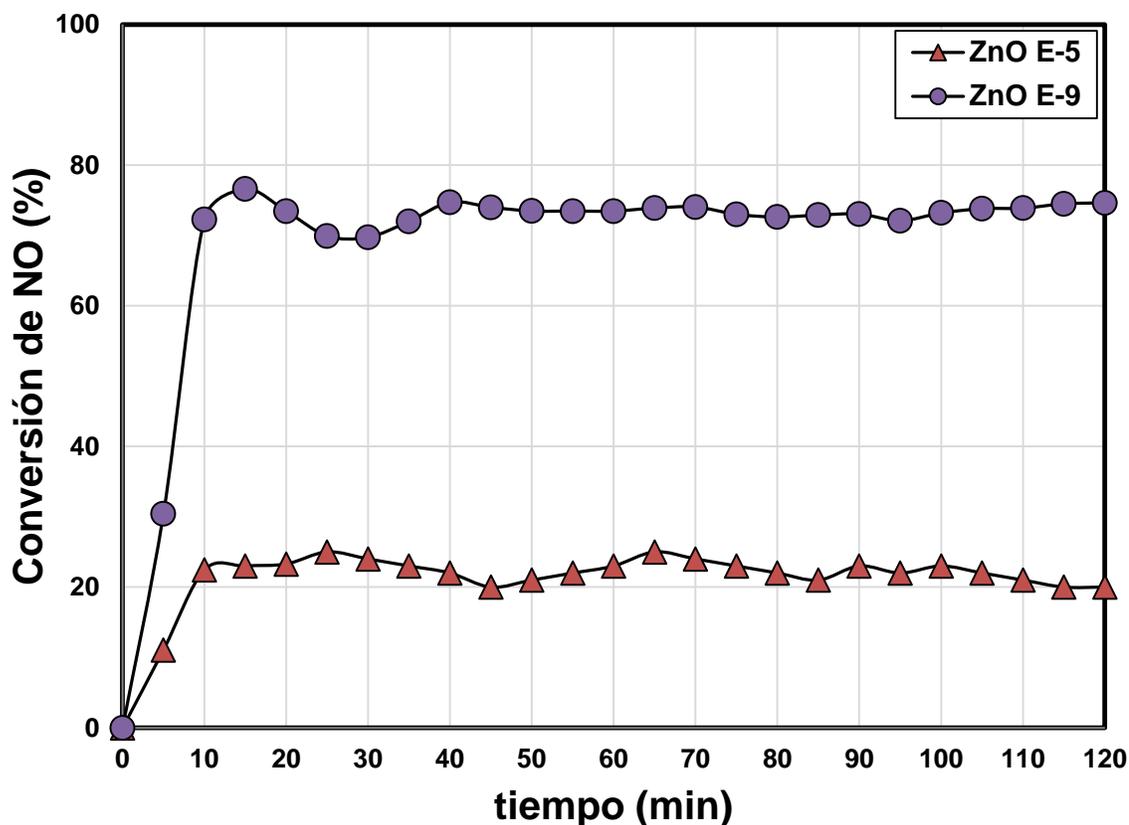
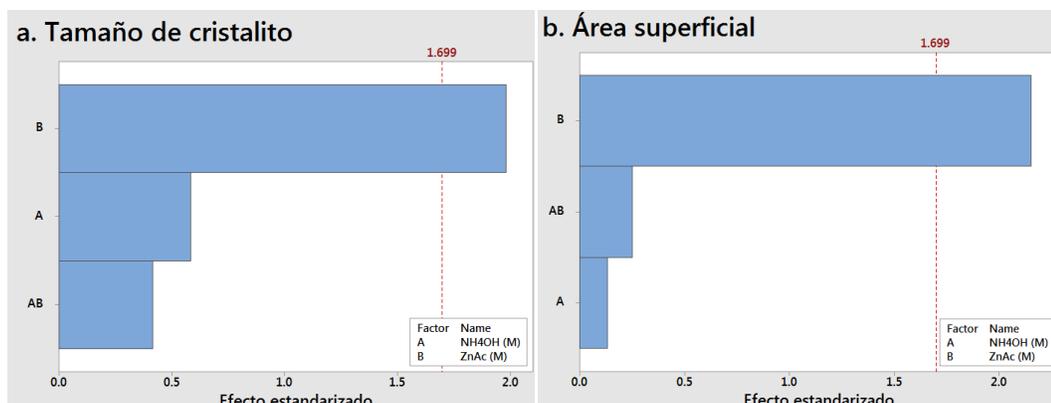


Figura 4.10. Evolución de la conversión de NO utilizando las muestras E-5 y E-9 de ZnO como fotocatalizador ( $m=50 \text{ mg}$ ,  $Q= 1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $I=0.39 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ).

Adicionalmente, la diferencia de la actividad fotocatalítica de las muestras de ZnO E-5 y E-9 puede asociarse a la orientación cristalográfica de sus partículas. En este sentido, como se mencionó en la sección 4.2.5, la muestra E-9 desarrolló una orientación preferencial de sus partículas en el plano (002), el cual de acuerdo con la literatura es el que presenta la mayor actividad fotocatalítica en la estructura hexagonal de ZnO [114]. El plano (002) está conformado por una cara de átomos de zinc que promueve la adsorción de iones  $\text{OH}^-$  debido a la carga positiva de los átomos de zinc, lo que le confiere polaridad a la muestra E-9. En este sentido, la polaridad de la muestra puede corroborarse al analizar la relación entre los planos (002) y (100) a partir de su difractograma, la cual fue igual a 1.0 y 1.2 en las muestras E-5 y E-9, respectivamente.

#### 4.4. Análisis del diseño de experimentos

El análisis del efecto de la modificación de las variables experimentales durante la síntesis de ZnO (volumen de  $\text{NH}_4\text{OH}$  y concentración de precursor de zinc) en el grado de conversión de NO (%) se realizó mediante el programa de cómputo Minitab. En primera instancia, la Figura 4.11 muestra el diagrama de Pareto obtenido al analizar el efecto de las variables experimentales sobre las propiedades físicas de ZnO con un intervalo de confianza del 90%. Como se observa en la Figura 4.11a-b, la concentración de acetato de zinc tuvo un mayor efecto sobre el tamaño de cristalito y el área superficial. Este efecto se relaciona a la menor cantidad de núcleos formados durante el proceso de formación de ZnO, lo que afectó las propiedades físicas finales del óxido. En este sentido, una variación en la concentración de precursor de zinc afectó directamente la morfología de las partículas finales de ZnO, lo que trajo consigo distintos valores de área superficial, tal como fue señalado en la sección anterior al describir la morfología de las 9 muestras sintetizadas y el impacto de las variables experimentales sobre esta propiedad. Un análisis similar tomando como referencia el valor de banda de energía prohibida no fue realizado, ya que como se observó en la Tabla 4.1, para las 9 muestras este valor prácticamente fue constante.



**Figura 4.11. Diagrama de Pareto de: a. tamaño de cristalito y b. área superficial de ZnO,  $\alpha=0.1$ .**

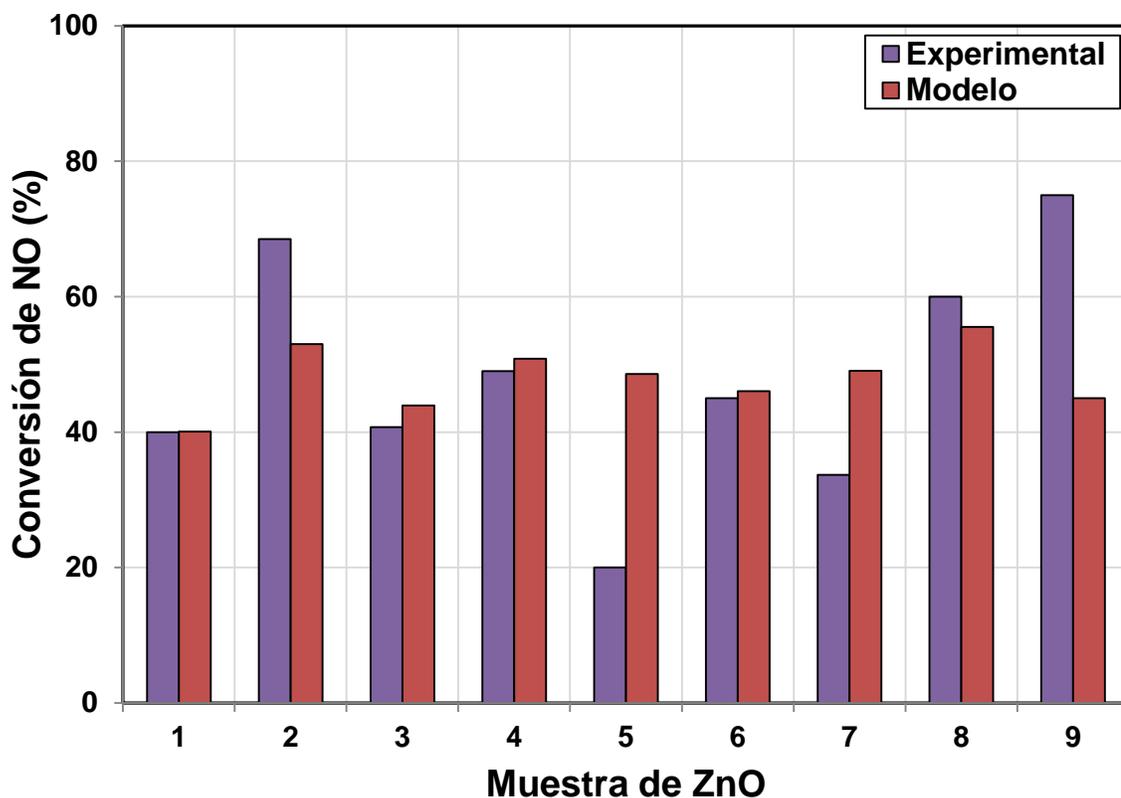
Respecto a la relación existente entre el tamaño de cristalito y la conversión de NO, ésta tendió hacia valores menores al incrementar el tamaño de cristalito de ZnO. Dicha reducción en el grado de conversión se asocia a que el incremento en el tamaño de cristalito promueve una mayor recombinación del par hueco-electrón generado durante el proceso fotocatalítico, mediante el incremento en los caminos a recorrer por las cargas fotogeneradas desde el punto de su formación hasta la superficie del ZnO.

El incrementar el área superficial tuvo un efecto positivo en el grado de conversión alcanzado de NO, lo cual está directamente relacionado con el efecto observado por variación en el tamaño de cristalito. En este sentido, la muestra E-9 obtuvo el mayor valor de área superficial que propició una mayor adsorción de moléculas de contaminante para su posterior eliminación. Las muestras con los mayores valores de área superficial, favorecieron la obtención de conversiones de NO mayores de 40% (muestras E-3, E-4 y E-9).

Al analizar los experimentos que se describieron anteriormente, el programa de cómputo Minitab arrojó un modelo para predecir el porcentaje de conversión de NO al modificar las variables experimentales. Dicho modelo se muestra en la ecuación 4.4:

$$\text{Conversión de NO (\%)} = 41.6 + 1.27A + 78B - 16.8AB \quad (4.4)$$

En donde A representa la concentración de  $\text{NH}_4\text{OH}$  y B corresponde con la concentración de acetato de zinc en el medio reactivo, ambos valores en unidades de molaridad. Del análisis de la ecuación 4.4 se corrobora el peso que tiene fundamentalmente la cantidad de acetato de zinc (B) en el grado de conversión, dado su alto valor del coeficiente en la ecuación. Al introducir los valores experimentales en el modelo antes descrito el porcentaje de conversión de NO más alto (56%) corresponde con la muestra E-8 con  $A = 0.8 \text{ M}$  y  $B = 0.2 \text{ M}$ , cuyo valor experimental resultó en 60%. El promedio del porcentaje de error de los valores de conversión de NO obtenidos experimentalmente y mediante la ecuación 4.4 fue igual al 30% (véase Figura 4.12).



**Figura 4.12. Grados de conversión de NO calculados por modelo y obtenidos experimentalmente utilizando ZnO como fotocatalizador obtenido bajo diversas condiciones de síntesis.**

El porcentaje de error del modelo antes descrito es alto debido a que la cantidad de experimentos realizados fue baja, pero sobre todo al hecho de que este modelo no toma en cuenta la transición en la morfología que experimentan las partículas de ZnO. Adicionalmente, las muestras E-5 y E-8 mostraron los dos tipos de morfología al analizar sus partículas. La Figura 4.13 muestra el grado de conversión de NO al utilizar las 9 muestras de ZnO como fotocatalizador clasificadas de acuerdo a la morfología de sus partículas. Como se observa, la morfología de barras mostró conversiones similares, a excepción de la muestra ZnO E-2 cuyo porcentaje de conversión de NO fue superior debido probablemente a su mayor área superficial. Por otro lado, las muestras con morfología de partículas semi-esféricas no alcanzaron grados de conversión de NO mayores de 50%, a excepción de la muestra ZnO E-9, cuya

actividad resultó ser la mayor de las 9 muestras. En particular, la muestra E-9 desarrolló aglomerados de partículas más alargadas (tipo hojuela) a diferencia de las muestras E-3 y E-4 en donde se observaron partículas esféricas con mayor grado de compactación. Asimismo, la muestra ZnO E-8 alcanzó un porcentaje de conversión de NO igual a 60%, cuyo resultado se asocia con los dos tipos de morfología desarrollada por la muestra (barras y partículas semi-esfericas) así como su valor de área superficial intermedio. Por lo anterior, para los experimentos posteriores se eligió a la muestra ZnO E-9 debido a que presentó la más alta conversión al utilizarse como fotocatalizador en la fotooxidación de NO.

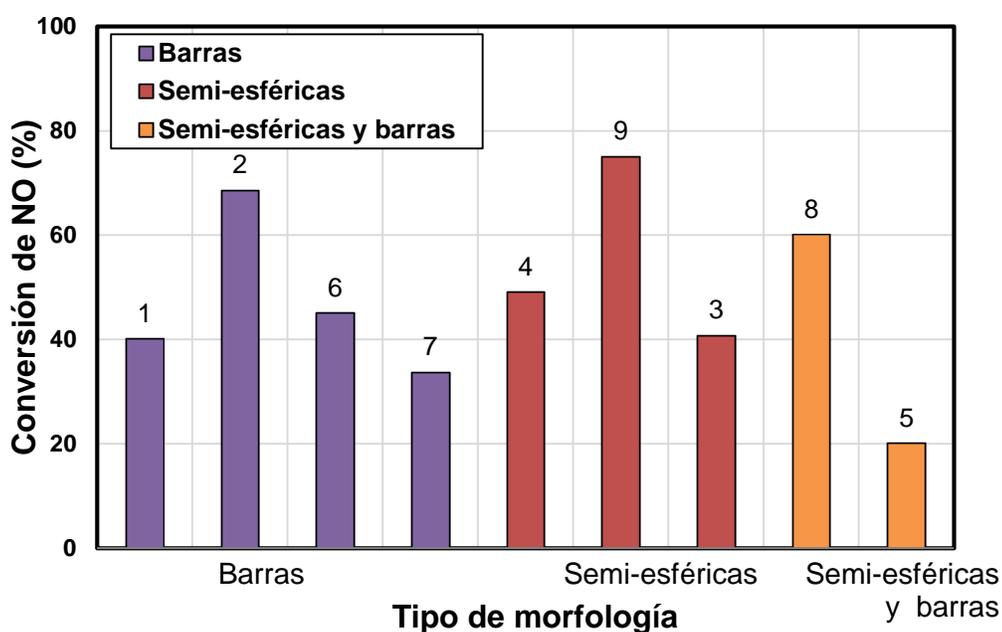


Figura 4.13. Conversión de NO utilizando ZnO como fotocatalizador con diferente morfología.

#### 4.5. Purificación de aire utilizando ZnO E-9 como fotocatalizador bajo diferentes condiciones de operación

##### 4.5.1. Efecto de la masa de fotocatalizador en la conversión de NO

Con el propósito de determinar el efecto de la masa del fotocatalizador en el grado de conversión de NO, se realizaron experimentos empleando cargas del fotocatalizador ZnO E-9 de 50, 100 y 200 mg en un área de exposición a la radiación de 0.08 m<sup>2</sup>. La Figura 4.14a muestra que el mayor grado de conversión de NO fue alcanzado utilizando una masa de 200 mg, donde se observó un 94% después de 2 horas de reacción. A medida que disminuyó la carga del fotocatalizador, lo que equivale a ser expuesto a condiciones más drásticas de operación, el grado de conversión disminuyó hasta un 75% cuando se emplearon 50 mg del fotocatalizador. Para propósitos comparativos se evaluó un óxido de zinc comercial (ZnO-Com) para comparar su actividad fotocatalítica respecto al óxido sintetizado ZnO E-9. Como se observa en la Figura 4.14b, el óxido comercial alcanzó altos grados de conversión de NO al utilizar 100 y 200 mg de fotocatalizador, incluso mayores que los obtenidos para ZnO E-9 (>95%). Sin embargo, al utilizar 50 mg del óxido comercial su desactivación fue notoria durante el transcurso de la reacción. Lo anterior implica que bajo condiciones drásticas de operación del fotocatalizador, como por ejemplo alta concentración de NO o largos tiempos de exposición, la muestra ZnO E-9 presentará un mejor desempeño que el óxido comercial. El origen de la diferencia en la actividad fotocatalítica entre ambos ZnO puede asociarse a sus propiedades físicas (véase Tabla 4.2). Como puede apreciarse, el valor de área superficial de la muestra ZnO E-9 es 6.6 veces mayor que la correspondiente del óxido comercial, lo que implicó una mayor adsorción de moléculas de NO para su posterior oxidación en la superficie de la muestra ZnO E-9.

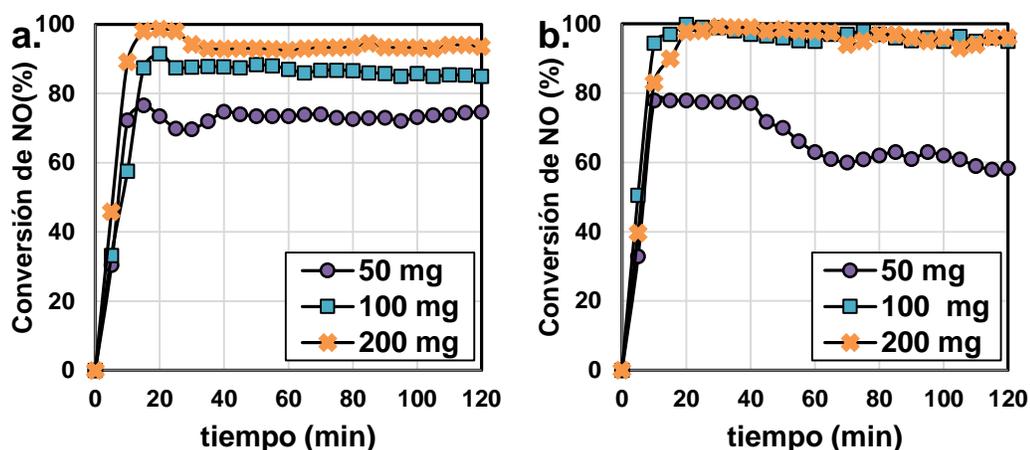


Figura 4.14. Conversión de NO utilizando diferentes masas de: a. ZnO E-9 y b. ZnO-Com ( $Q=1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $l=0.39 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ).

Tabla 4.2. Propiedades físicas y químicas de ZnO.

Óxido	Tamaño de cristal (nm)	Tamaño de partícula <sup>1</sup> (nm)	Band gap (eV)	Área superficial ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	Conversión de NO (%) <sup>2</sup>
ZnOE-9	26.4	47.5	3.26	29.8	75.0
ZnO-Com	103.6	259.5	3.10	4.5	58.3

<sup>1</sup> Tamaño promedio y <sup>2</sup> Al utilizar 50 mg de masa de fotocatalizador.

#### 4.5.2. Evaluación de las constantes de velocidad y de adsorción

El cálculo de la constante de velocidad se realizó conforme a lo descrito en la sección 3.5.2 mediante la ecuación 3.11. Los experimentos fueron llevados a cabo modificando el flujo volumétrico así como la concentración inicial de NO con el objetivo de evaluar la constante de velocidad, véase la Figura 4.15.

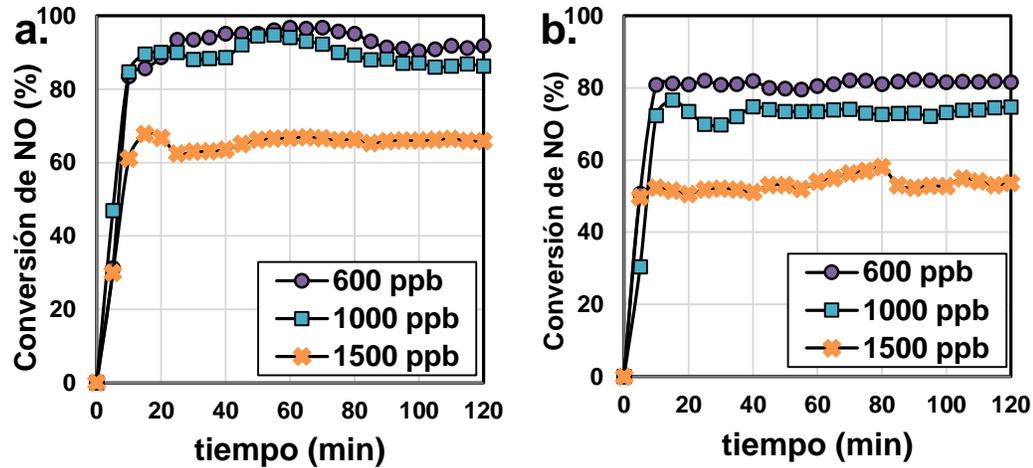


Figura 4.15. Evolución del grado de conversión de NO al utilizar ZnO E-9 como fotocatalizador bajo diferentes caudales: a.  $Q=0.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  y b.  $Q=1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  ( $I=0.39 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ).

Como se muestra en la Figura 4.15, el grado de conversión de NO tendió hacia valores mayores cuando el flujo volumétrico fue menor, es decir  $0.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ . Por su parte, para un mismo flujo volumétrico el grado de conversión de NO se incrementó al utilizar la menor concentración de NO inicial (600 ppb). El comportamiento observado en la variación del grado de conversión de NO fue similar a cuando se utilizó  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador. En los experimentos realizados bajo las condiciones descritas en la Tabla 4.3 las conversiones de NO alcanzadas fueron mayores a 50%, lo que indica la capacidad del ZnO sintetizado para purificar el aire de gases tipo  $\text{NO}_x$  con un alto grado de eficiencia.

**Tabla 4.3. Experimentos de fotooxidación de NO bajo diferentes condiciones experimentales utilizando ZnO E-9 como fotocatalizador.**

$Q$ (L·min <sup>-1</sup> )	$C_{NO, inicial}$ (ppb)	Conversión de NO (%)
0.5	600	91.8
	1000	86.2
	1500	65.8
1	600	81.6
	1000	75.0
	1500	53.7

El cálculo de la constante de velocidad,  $k$ , determinó un valor de 0.01 mg·m<sup>-3</sup>·s<sup>-1</sup> (Figura 4.16). Asimismo, el valor de la constante de adsorción,  $K_d$ , fue igual a 3.3 mg·m<sup>-3</sup>. Cabe destacar que el coeficiente de determinación si bien fue bajo ( $R^2=0.796$ ) es mayor al valor mínimo aceptado en la literatura para validar modelos basados en regresiones lineales ( $R^2 \geq 0.75$ ) [115].

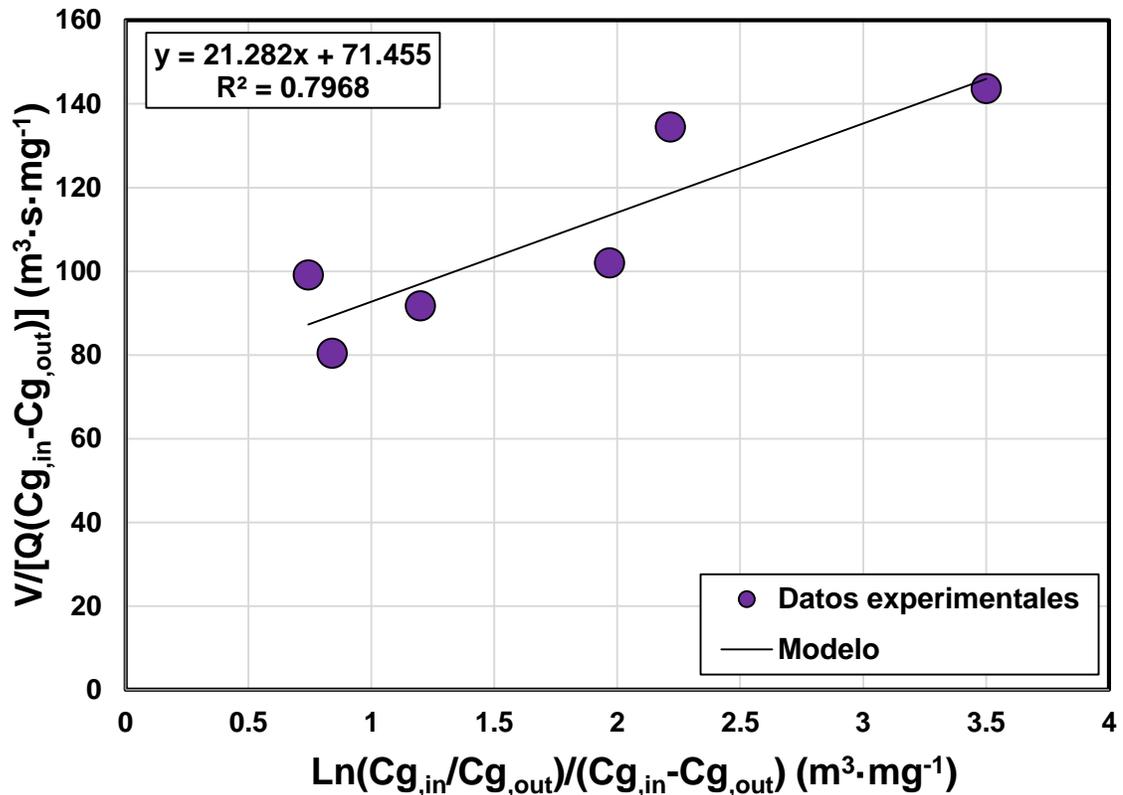


Figura 4.16. Regresión lineal de los datos experimentales de la Tabla 4.3.

#### 4.5.3. Efecto de la irradiancia en la constante de velocidad y de adsorción

Con el objetivo de investigar el efecto de la irradiancia,  $I$ , sobre la constante de velocidad se llevaron a cabo experimentos adicionales incrementando el número de lámparas, tal y como se describió en la sección 3.5.3. Al emplear la muestra ZnO E-9 como fotocatalizador, la constante de velocidad,  $k$ , no pareció verse afectada al incrementar la irradiancia de 0.31 a 0.55  $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ . Sin embargo, al incrementar a 0.71  $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$  la irradiancia en el reactor, la constante de velocidad aumentó un 50% respecto al valor obtenido al utilizar valores de irradiancia  $\leq 0.55 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ . Al incrementar la irradiancia a 0.8  $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ , la constante de velocidad no se vio significativamente afectada. No obstante, la irradiancia tuvo un efecto positivo en el grado de conversión,

alcanzando el doble de su valor original al incrementar la irradiancia de 0.31 a 0.8 W·m<sup>-2</sup>. Los resultados se resumen en la Tabla 4.4.

**Tabla 4.4. Experimentos de oxidación de NO utilizando ZnO E-9 como fotocatalizador.**

<b>I (W·m<sup>-2</sup>)*</b>	<b><i>C</i><sub>NO,inicial</sub> (ppb)</b>	<b>Conversión de NO (%)</b>	<b>k (mg·m<sup>-3</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	<b>K<sub>d</sub> (mg·m<sup>-3</sup>)</b>
<b>0.31</b>	600	49.4	0.01	1.4
	1000	43.6		
	1500	31.2		
<b>0.39</b>	600	81.6	0.01	2.8
	1000	75.0		
	1500	52.8		
<b>0.55</b>	600	82.9	0.01	2.9
	1000	78.1		
	1500	54.4		
<b>0.71</b>	600	85.9	0.02	2.5
	1000	81.3		
	1500	59.7		
<b>0.8</b>	600	93.9	0.02	2.0
	1000	86.2		
	1500	71.3		

\* Irradiación UV.

El incremento en el grado de conversión de NO alcanzando con la irradiancia puede estar asociado a que un mayor número de partículas de ZnO sean activadas por medio de radiación UV. Lo anterior produce una mayor

generación del par hueco-electrón, el cual promueve la oxidación de la molécula de NO, incrementando de este modo el grado de conversión de NO.

Por su parte, la constante de adsorción ( $K_d$ ) presentó variación en su valor a medida que se modificó en cada experimento la irradiancia sobre el fotocatalizador. En este sentido, la constante de adsorción tendió hacia valores mayores al incrementar la irradiancia de  $0.31$  a  $0.55 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  y disminuyó un 31% al incrementar la irradiancia a  $0.8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ . Los resultados son similares a los obtenidos al utilizar  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador cuando  $K_d$  disminuyó al incrementar la irradiancia. De acuerdo con la naturaleza hidrofóbica del ZnO (en oscuridad), la disminución en  $K_d$  es más notoria al incrementar la irradiancia en el reactor ya que esto convierte la superficie del fotocatalizador en hidrofílica gradualmente al encender la lámpara. Lo anterior conlleva a una mayor adsorción de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  en la superficie del ZnO, lo cual disminuye la adsorción del contaminante gaseoso. En relación con los valores de la constante  $K_d$  que se muestran en la Figura 4.17 se infiere una mayor concentración de moléculas de NO adsorbidas en el ZnO al ser iluminado con  $0.55 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ . A partir de este valor de  $I$ , la superficie del ZnO tiende a desarrollar un carácter hidrofílico producto de la exposición a una mayor irradiación UV, la cual puede crear vacancias de oxígeno en la superficie del óxido cuyos sitios son favorables para la adsorción de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  [116].

Aunado a lo anterior, la polaridad de la muestra E-9 puede corroborarse al analizar la relación existente entre los planos (002) y (100) de la estructura cristalina de ZnO como se mencionó en la sección 4.2.5. La relación de intensidades  $I_{(002)}/I_{(100)}$  en la muestra ZnO E-9 fue 1.21 lo que favoreció una mayor polaridad en la muestra. Asimismo, la polaridad innata de la muestra está correlacionada con las vacancias de oxígeno, lo que promovió la adsorción de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  en la superficie de ZnO. Por lo tanto, la competencia por lo

sitios de adsorción entre moléculas se vio favorecida para las moléculas de H<sub>2</sub>O, lo que conlleva a una disminución de moléculas de NO adsorbidas. Cabe mencionar que el valor promedio de la constante de adsorción de ZnO resultó ser de 2.34 mg·m<sup>-3</sup>.

Como se observa en la Tabla 4.4, existe una relación directa entre la irradiancia (*I*) aplicada al fotocatalizador y el grado de conversión alcanzado, aunque la mayor adsorción de NO fue alcanzada para un valor intermedio de irradiancia. Este hecho no necesariamente implica una contradicción, toda vez que siendo importante una mayor adsorción de NO en el fotocatalizador, lo es más la formación efectiva del par hueco-electrón que se ve favorecida por un aumento en la irradiancia. Entendiendo que la concentración de cargas generadas de manera efectiva es considerablemente menor que la cantidad de moléculas adsorbidas de NO, es de esperar que aquellas desempeñan un papel más determinante en el valor obtenido del grado de conversión de NO.

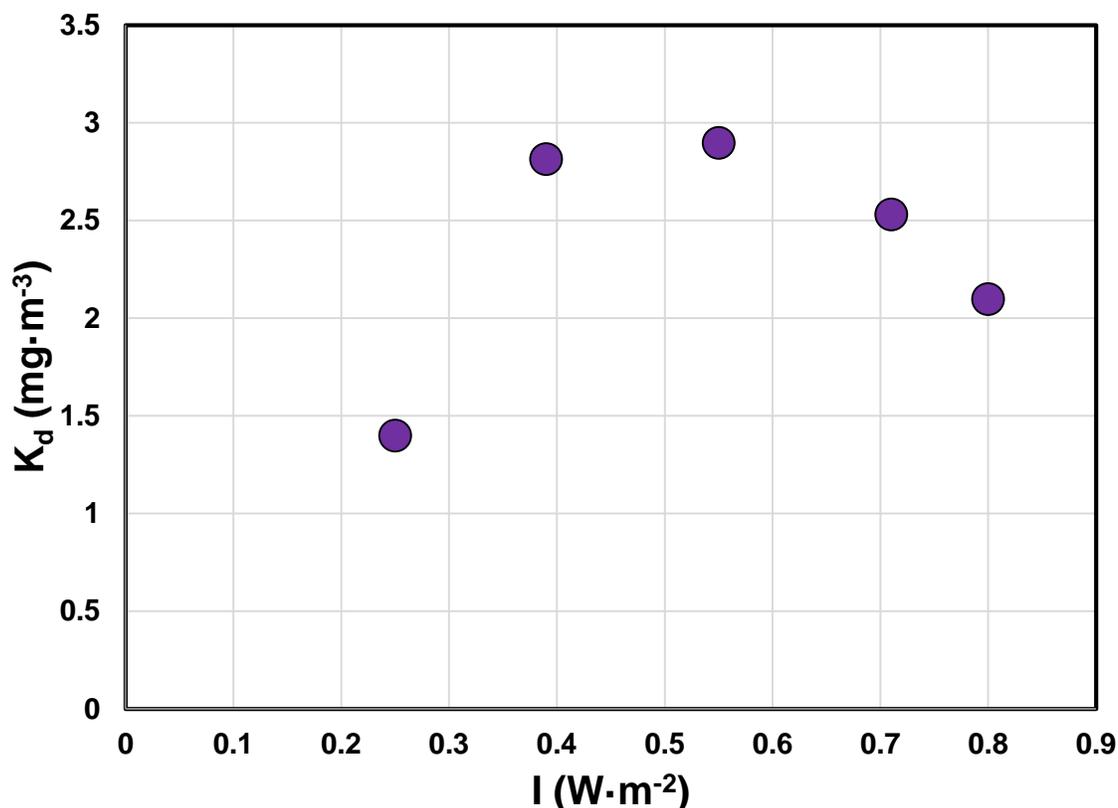
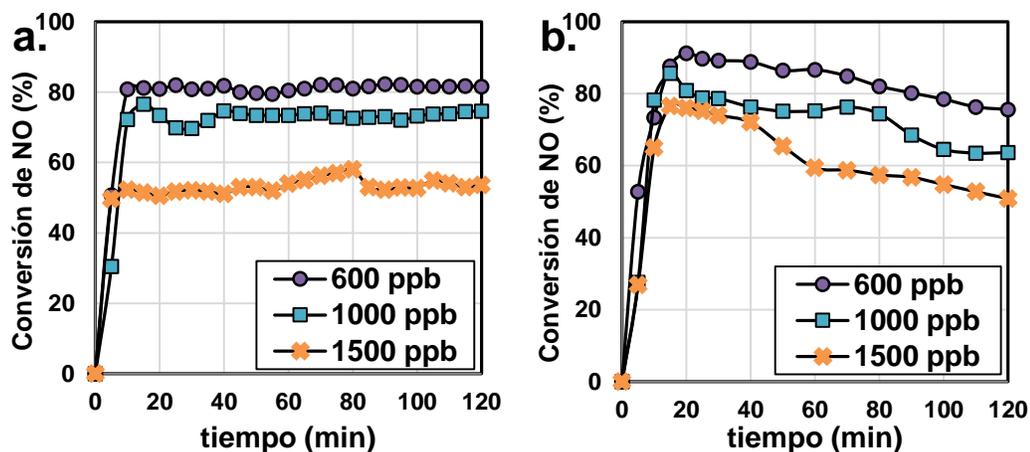


Figura 4.17. Efecto de la irradiancia UV sobre la constante de adsorción,  $K_d$  en la reacción de fotooxidación de NO.

#### 4.5.4. Efecto de la humedad relativa en las constantes de velocidad y adsorción

El efecto del porcentaje de humedad relativa, %Hr, en la actividad fotocatalítica de ZnO se evaluó en la reacción de oxidación de NO a diferentes valores de concentración inicial del gas. La cantidad de humedad con la que se llevaron a cabo los experimentos anteriores fue <0.4 ppm, mientras que en otra serie de experimentos se hizo pasar la mezcla gaseosa a través de un humidificador para incrementar la humedad dentro del reactor hasta un 70%. La Figura 4.18 muestra el efecto de la humedad relativa en la evolución de la conversión de NO en presencia de un contenido de humedad <0.4 ppm y con un valor de 70%Hr.



**Figura 4.18. Efecto de la humedad relativa en la conversión de NO utilizando ZnO E-9 como fotocatalizador. a.  $<0.4 \text{ ppm H}_2\text{O}</math> y b. 70% Hr ( $Q = 1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $I = 0.39 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ).$**

Como se observa en la Figura 4.18, al incrementar el porcentaje de humedad relativa disminuyó ligeramente la actividad fotocatalítica. En los primeros 20 minutos de irradiación del fotocatalizador, la conversión resultó mayor en comparación con el experimento realizado con  $<0.4 \text{ ppm}$  de humedad. Sin embargo, la desactivación por parte del óxido fue evidente a tiempos más largos de reacción cuando fue evaluado en presencia de un 70% Hr. Lo anterior puede ser explicado partiendo del hecho que la superficie de ZnO es hidrofóbica en un inicio, sin embargo al ser iluminada tiende a ser hidrofílica producto de la interacción del oxígeno adsorbido y los electrones promovidos en la banda de conducción, lo que favorece la adsorción de moléculas de agua e incrementa la competencia por los sitios de adsorción entre las moléculas de NO y  $\text{H}_2\text{O}$ . Este fenómeno está asociado y es directamente proporcional a la cantidad de radiación que llega la superficie de ZnO [117]. Sin embargo, al existir ahora una considerable mayor cantidad de moléculas de agua adsorbidas en la superficie de ZnO E-9, aparentemente satura la superficie del fotocatalizador y no contribuye al proceso fotocatalítico ya que la concentración de NO en la superficie del óxido ahora sí debe ser

significativa. Adicionalmente, esto puede ser indicativo de que el mecanismo que opera en la fotooxidación de NO en presencia de ZnO es llevado a cabo preferentemente mediante la oxidación directa de NO por contacto con los huecos generados. Considerando esto como cierto, el incremento de la competencia entre las moléculas de NO y H<sub>2</sub>O por los sitios de adsorción en la superficie de ZnO contribuye a la desactivación de la muestra, aunque ciertamente la conversión de NO decreció sólo en una pequeña proporción. En la Tabla 4.5 se resumen los resultados de los experimentos que se describieron en el párrafo anterior.

La constante de velocidad no sufrió cambios aparentes al incrementar el contenido de humedad en el reactor. Asimismo, la constante de adsorción resultó ser menor, producto de la competencia entre las moléculas de NO y H<sub>2</sub>O.

**Tabla 4.5. Experimentos de fotooxidación de NO bajo diferentes valores de humedad.**

Humedad relativa (%)	$I$ (W·m <sup>-2</sup> )*	$C_{NO, inicial}$ (ppb)	Conversión de NO (%)	$k$ (mg·m <sup>-3</sup> ·s <sup>-1</sup> )	$K_d$ (mg·m <sup>-3</sup> )
<0.4 ppm	0.39	600	81.6	0.01	2.8
		1000	75.0		
		1500	53.7		
70	0.39	600	75.6	0.01	2.3
		1000	63.6		
		1500	50.9		
<0.4 ppm	0.80	600	93.9	0.02	2.0
		1000	86.2		
		1500	68.8		

70	0.80	600	90.1	0.02	1.9
		1000	80.0		
		1500	68.8		

\* Irradiación UV.

Para estudiar la conversión del tipo de superficie de ZnO (hidrofóbica→hidrofílica) a medida que se incrementa la irradiancia promedio en el reactor, se realizó un experimento adicional incrementando la irradiancia de 0.39 a 0.8  $W \cdot m^{-2}$  en presencia de una humedad <0.4 ppm y 70%, respectivamente. Como se observa en la Figura 4.19b, la desactivación del óxido disminuyó ligeramente durante el transcurso de la reacción fotocatalítica en presencia de 70% Hr, alcanzando grados de conversión de NO menores a los alcanzados bajo las mismas condiciones en presencia de un valor menor de humedad (Figura 4.19a). Bajo este valor alto de irradiancia, la constante de velocidad permaneció constante al incrementar el contenido de humedad en el reactor. Asimismo, el valor de la constante de adsorción resultó ser 5% menor que el valor correspondiente al ser evaluada con un menor contenido de humedad (<0.4 ppm).

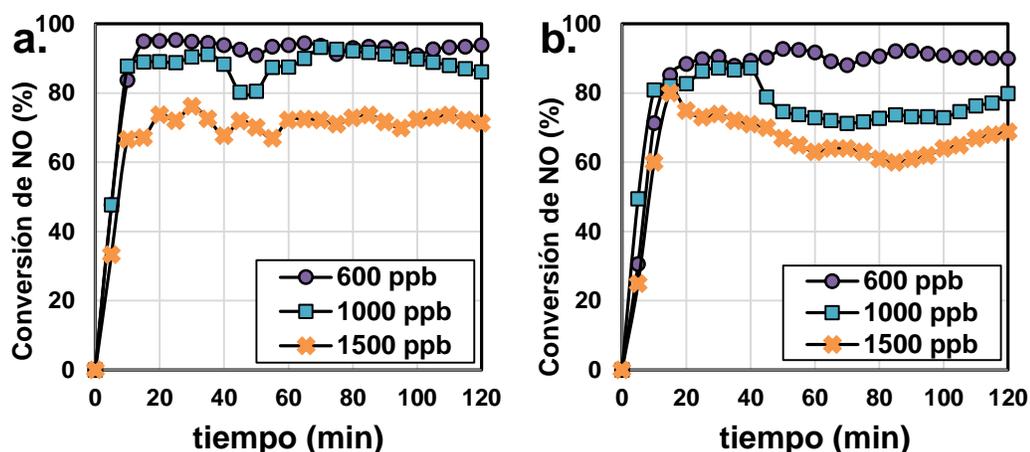


Figura 4.19. Conversión de NO en función del tiempo de irradiación en presencia de a.  $<0.4\text{ ppm H}_2\text{O}</math> y b.  $70\% \text{Hr}</math>. ( $Q=1\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $I=0.8\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ).$$

#### 4.6. Análisis de productos de reacción

Luego de haber sido utilizados en los experimentos fotocatalíticos, los polvos de ZnO fueron lavados y sonicados en 50 mL de agua desionizada con el objetivo de identificar y cuantificar los iones nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) y nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) formados como productos de la oxidación avanzada de NO. La formación de dichos iones fue cuantificada de manera representativa en los experimentos fotocatalíticos que se llevaron a cabo bajo un flujo volumétrico igual a  $1\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , 1 ppm inicial de NO,  $<0.4\text{ ppm H}_2\text{O}</math> e irradiancia igual a 0.39, 0.55 y  $0.8\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ . Además de realizar un experimento adicional en presencia de  $70\% \text{Hr}</math>.$$

Previo a la realización de los experimentos fotocatalíticos, el fotocatalizador fue lavado con la finalidad de detectar iones nitrato y nitrito provenientes de la etapa de síntesis del material. La Figura 4.20 muestra que en el primer lavado de la muestra ZnO E-9 la cantidad de iones nitrato y nitrito extraída fue de 0.22 y 0.001 mg, respectivamente. La cantidad extraída de

iones nitrato supera considerablemente la cantidad teórica esperada de acuerdo a las condiciones del experimento fotocatalítico, en el cual una conversión del 100% de NO a  $\text{NO}_3^-$  produciría apenas 0.1 mg. Lo anterior confirma una presencia importante de iones nitratos como impureza en la matriz del material y demanda un lavado eficiente del mismo a fin de no tener interferencia con los resultados del experimento fotocatalítico. La Figura 4.20 muestra el acumulado de masa de  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NO}_2^-$  en cada caso, para 6 lavados consecutivos del fotocatalizador. Para el sexto lavado la masa acumulada de  $\text{NO}_3^-$  se incrementó en apenas un 3%, lo que se tomó como punto de referencia para considerar que el material a utilizarse en el experimento fotocatalítico estaba libre de nitratos y nitritos.

Por lo tanto, después de realizar 6 ciclos de lavado al óxido ZnO E-9, éste se secó y se empleó como fotocatalizador en la oxidación de NO para posteriormente analizar los productos de reacción. Como se observa en la Figura 4.20, la masa acumulada de iones nitrato y nitrito se incrementó en el séptimo lavado con respecto a la diferencia observada entre los últimos lavados. El análisis de iones nitrato y nitrito de dicho lavado se asoció a la generación de estos iones producto de la oxidación de la molécula de NO bajo las condiciones antes descritas. Para este experimento, la conversión de NO a iones  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NO}_2^-$  fue de un 52 y 1%, respectivamente.

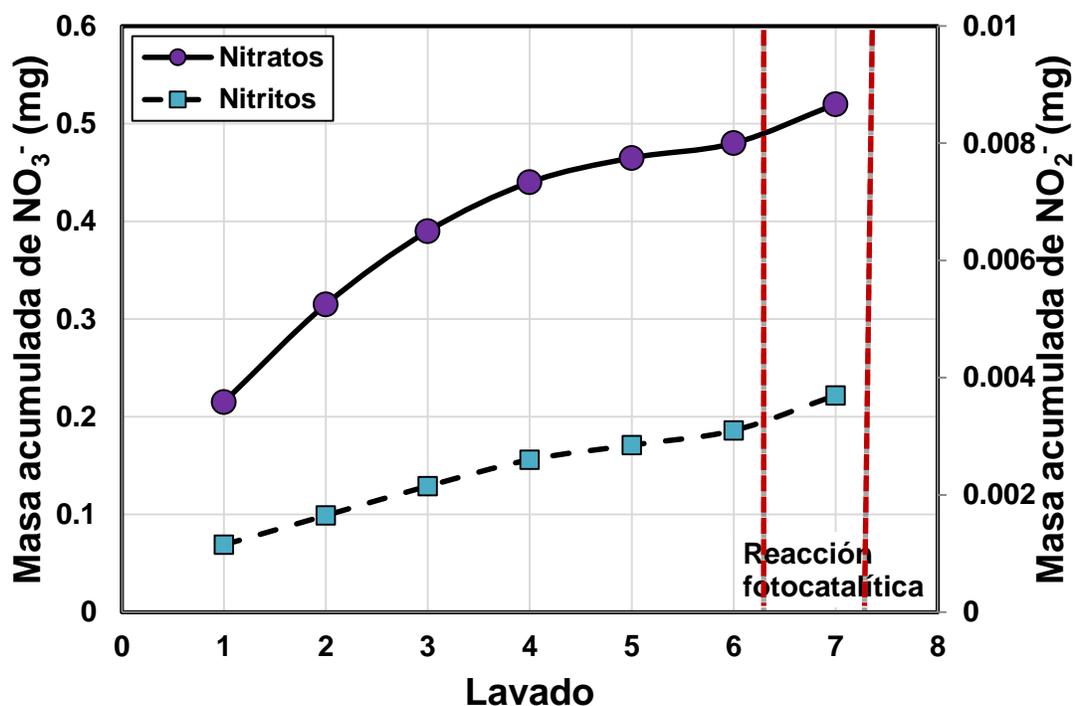


Figura 4.20. Masa acumulada de productos de reacción al utilizar la muestra ZnO E-9 lavada ( $Q=1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $I=0.39 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ , 1 ppm de NO y  $<0.4 \text{ ppm H}_2\text{O}$ ).

Adicionalmente, se realizaron dos experimentos fotocatalíticos incrementando la irradiancia promedio del reactor a  $0.55$  y  $0.8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ . El análisis de iones nitrato de estos experimentos reveló un aumento en la selectividad de la fotooxidación de NO a  $\text{NO}_3^-$  al aumentar la irradiancia a  $0.8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ . De los resultados de la Tabla 4.6 se puede concluir que a un mismo nivel de humedad,  $<0.4 \text{ ppm}$ , la selectividad de la reacción de conversión de NO a  $\text{NO}_3^-$  aumenta a medida que se incrementa la irradiancia. Para valores de  $I=0.8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$  la conversión selectiva a  $\text{NO}_3^-$  fue del 62.8%. Por su parte, a un valor constante de  $I=0.39 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ , la selectividad en la conversión de NO a  $\text{NO}_3^-$  aumentó significativamente con el incremento en la humedad en el medio. Bajo estas condiciones, la conversión de NO a  $\text{NO}_2^-$  fue del 5% y a  $\text{NO}_3^-$  de un 86.1%. De manera global los resultados indican que mientras un aumento en la humedad

conduce a un ligero descenso en la conversión de NO, ésta a su vez es más selectiva hacia la formación de NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

El análisis de iones nitrito reveló que estos no son el producto principal de la reacción de fotooxidación de NO debido a los porcentajes obtenidos  $\leq 5\%$  del NO inicial.

**Tabla 4.6. Experimentos de oxidación de NO bajo diferentes condiciones.**

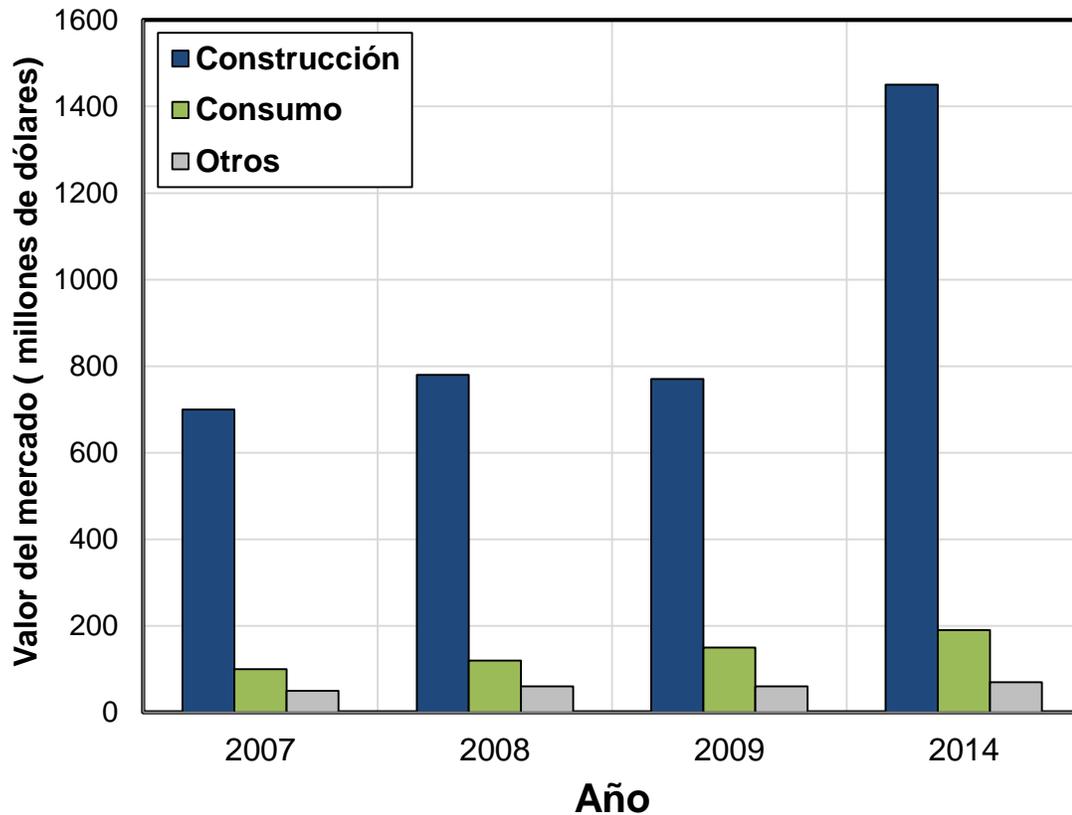
Condiciones	Conversión de NO (%)	Conversión NO→NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (%)	Conversión NO→NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (%)
1 ppm; 1 L·min <sup>-1</sup> ; 0.39 W·m <sup>-2</sup> ; <0.4 ppm H <sub>2</sub> O.	80.5	52.0	1.1
1 ppm; 1 L·min <sup>-1</sup> ; 0.55 W·m <sup>-2</sup> ; <0.4 ppm H <sub>2</sub> O.	87.2	52.4	2.7
1 ppm; 1 L·min <sup>-1</sup> ; 0.8 W·m <sup>-2</sup> ; <0.4 ppm H <sub>2</sub> O.	93.2	62.8	0.1
1 ppm; 1 L·min <sup>-1</sup> ; 0.39 W·m <sup>-2</sup> ; 70%Hr.	71.0	86.1	5.0

## CAPÍTULO 5. APLICACIÓN

### 5.1. Introducción

La tecnología de fotocatalisis heterogénea ha sido utilizada en materiales de construcción desde hace más de una década, mostrando que es efectiva para la remoción de contaminantes de ambientes interiores y exteriores. Adicionalmente el uso de la fotocatalisis heterogénea ha permitido el desarrollo de superficies con propiedades autolimpiantes, antiempañantes, antimicrobianas, además de ser una herramienta tecnológica de vanguardia en la producción de hidrógeno como combustible a partir de radiación solar [118].

En el año 2009 el mercado global de los productos relacionados con aplicaciones fotocatalíticas era de 848 millones de dólares, un valor notablemente inferior en comparación con los 1.5 billones de dólares alcanzados en el año 2014 (Figura 5.1). Dada la potencialidad creciente de este mercado, se han realizado numerosas investigaciones en el tema con el objetivo de que el proceso fotocatalítico se lleve a cabo de forma óptima y rentable. Por esta razón, la industria de la construcción se ha enfocado en el estudio de la interacción entre el fotocatalizador con la matriz del producto comercial con el objetivo de no alterar negativamente las propiedades mecánicas del mismo, y a su vez dotarlo de propiedades fotocatalíticas que le dé un valor sustentable agregado.



**Figura 5.1. Mercado global de productos fotocatalíticos en el periodo 2007-2014 [119].**

Actualmente, existen más de 1000 compañías que venden productos con propiedades fotocatalíticas, siendo algunas de las más importantes las que se listan en la Tabla 5.1 [120]. Desafortunadamente en nuestro País no se comercializan dichos productos a pesar de la alta contaminación que se presenta en ciudades con alta explosión demográfica, como la ciudad de México, Guadalajara, Monterrey, Puebla y Tijuana. No obstante, esta tecnología ya fue aplicada en el 2014 en la ciudad de México para revestir 2,500 m<sup>2</sup> de la fachada del hospital Manuel Gea González con una estructura 3D construida de plástico recubierta con un material fotocatalizador (véase Figura 5.2). El objetivo del recubrimiento fotocatalítico es neutralizar la contaminación diaria del equivalente producido por aproximadamente 1,000 vehículos en la ciudad de México.



**Figura 5.2. Fachada con propiedades fotocatalíticas del hospital Manuel Gea González en la ciudad de México.**

**Tabla 5.1. Productos fotocatalíticos comerciales.**

<b>Producto</b>	<b>Compañía</b>	<b>Características</b>
<b>TX Active®</b>	Grupo Italcementi	Cemento fotocatalítico. Purificación de aire, específicamente eliminación de gases NO <sub>x</sub> .
<b>KNOxOUT™</b>	Boysen	Pintura fotocatalítica. Purificación de aire, específicamente eliminación de gases NO <sub>x</sub> .
<b>AiroCide®</b>	KES Science and Technology	Purificación de aire. Eliminación de contaminantes gaseosos y bacterias.
<b>NOXER®</b>	Mitsubishi Materials	Adoquín fotocatalítico. Purificación de aire.

<b>Auranox®</b>	MonierLifetile	Tejas fotocatalíticas para la eliminación de gases NO <sub>x</sub> .
<b>Prosolve®</b>	Ellegant Embellishments	Módulos (baldosas) para la construcción de edificios como smog.
<b>Aircoo®</b>	SunZone	Ventilador de aire frío que purifica el aire.
<b>Airsopure®</b>	Airtech International	Filtro de aire con propiedades fotocatalíticas.
<b>Airverclean®</b>	NihonFujiair	Purificación de aire.
<b>TG Purple®</b>	ToyodaGosei	Purificación de aire para interiores de automóviles con el uso de una lámpara LED.
<b>PF3</b>	ChemSpec	Impermeabilizante con propiedades fotocatalíticas y autolimpiantes.
<b>NOx-Activ®</b>	Icopal	Láminas impermeabilizantes que purifican el aire.
<b>Photo-Cat®</b>	Purifics Environmental Technologies	Tratamiento de aguas residuales.
<b>PilkingtonActiv™</b>	Pilkington	Vidrio con propiedades autolimpiantes.
<b>Folium®</b>	Industrias Pesadas de Kawasaki	Recubrimiento fotocatalítico con propiedades autolimpiantes.
<b>Hydrotech®</b>	Deutsche Steinzeug	Recubrimiento fotocatalítico con propiedades autolimpiantes y antimicrobianas.

Entre los productos antes descritos y específicamente en la industria de la construcción, el panel de vidrio integrado con TiO<sub>2</sub> fue el primer producto fotocatalítico comercial que salió al mercado con propiedades auto-limpiantes [120]. Posteriormente, el óxido comercial TiO<sub>2</sub> P-25 fue aplicado a distintos materiales de construcción con el objetivo de purificar ambientes interiores y exteriores de compuestos nocivos para la salud y al medio ambiente. Los principales materiales de construcción utilizados para dicho uso son cemento y

pinturas, cuya aplicación se extiende en un gran número de superficies expuestas diariamente a la radiación solar.

La integración del fotocatalizador a la matriz (pintura, cemento, etc.) se puede realizar mediante recubrimientos y mezclas homogéneas. El primer procedimiento involucra una aplicación del fotocatalizador directamente sobre el producto ya formado. Es un método sencillo y de fácil aplicación, sin embargo el fotocatalizador suele no quedar bien adherido a la superficie salvo que se aplique algún aglutinante lo que incrementa el costo del producto final. El segundo método es el más utilizado, ya que la incorporación del fotocatalizador se realiza en la fase de mezclado de la materia prima, lo que facilita su integración dentro de la matriz. Por lo anterior, en el presente trabajo se eligió al segundo método para integrar el fotocatalizador en un producto de aplicación comercial. Los fotocatalizadores sintéticos de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  que se eligieron para ser incorporados en un producto comercial fueron los identificados previamente como E-16 y E-9, respectivamente.

## 5.2. Aplicación de $\text{TiO}_2$ E-16

### 5.2.1. Impermeabilizantes

La mayoría de los productos fotocatalíticos que han salido al mercado se basan en materiales inorgánicos como el cemento, adoquines, tejas, etc. Por otro lado, los productos orgánicos con propiedades fotocatalíticas son muy limitados, debido a la interacción que puede existir entre la matriz y el óxido fotocatalizador. En la literatura se ha reportado la actividad fotocatalítica de pinturas orgánicas en donde el porcentaje de conversión de óxido nítrico no supera el 50% [121]. Por lo anterior no es de extrañar que exista una menor cantidad de reportes respecto a impermeabilizantes con propiedades fotocatalíticas. Existe un caso

documentado por la compañía ChemSpec, la cual desarrolló una resina a base de alquilsilano integrada con  $\text{TiO}_2$  fotocatalítico con la capacidad de eliminar contaminantes gaseosos así como de repeler agua y tener propiedades autolimpiantes. Por su parte, la empresa Icopal desarrolló láminas impermeabilizantes con propiedades fotocatalíticas para eliminar gases  $\text{NO}_x$  del aire.

Los impermeabilizantes al ser aplicados en la parte superior de los edificios están expuestos durante largas horas del día a la radiación solar por lo que deben contar con componentes que presenten alta reflectividad, amplio rango de flexibilidad, alta resistencia a la expansión, contracción e impacto, así como prevenir el ingreso de agua dentro del edificio. Los componentes principales en la fórmula de un impermeabilizante comercial típico son emulsión, pigmentos, dispersantes, antiespumante, espesantes y agua. La emulsión actúa como aglomerante que produce una película seca y resistente mediante el proceso de secado. Existen varios tipos de emulsiones, entre ellas las acrílicas, estireno-acrílicas y vinil-acrílicas. De entre éstas, las emulsiones acrílicas se caracterizan por desarrollar mejores propiedades mecánicas y por lo tanto, una mayor duración. Por lo anterior, en el presente trabajo se eligió trabajar con una emulsión acrílica comercial para desarrollar un impermeabilizante con propiedades fotocatalíticas sin afectar de manera negativa las propiedades mecánicas del producto original.

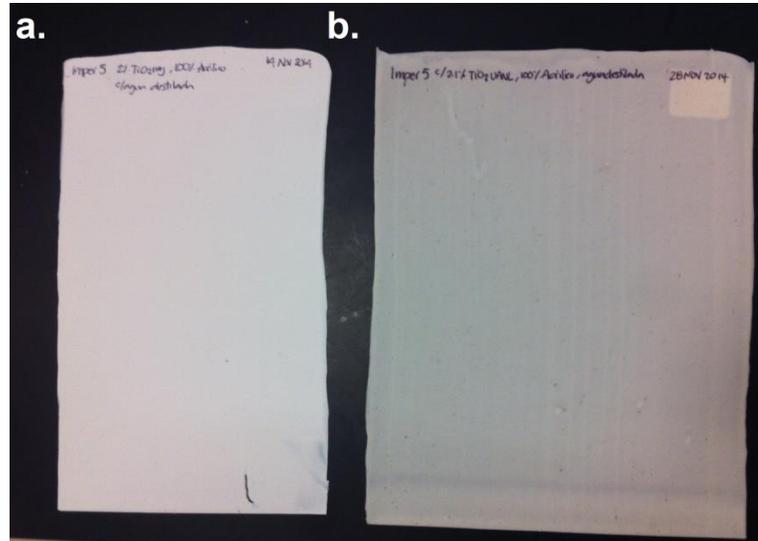
Otro de los componentes principales que forman parte de la resina acrílica de un impermeabilizante son los pigmentos. El pigmento más utilizado es el polimorfo rutilo de  $\text{TiO}_2$ , debido a que absorbe radiación UV, y evita que la resina sufra daños producto de la absorción de radiación, además de proveer de blancura al producto final. Para evitar interferencia en la medición de las propiedades fotocatalíticas, la formulación inicial del impermeabilizante fue preparada sin  $\text{TiO}_2$  rutilo, dado que aunque baja, presenta cierta actividad

fotocatalítica. En su lugar, cantidades equivalentes o superiores de TiO<sub>2</sub> E-16 fueron añadidas para formular el impermeabilizante con propiedades fotocatalíticas.

### *5.2.2. Impermeabilizante acrílico iNOxE16*

La preparación del impermeabilizante consistió en la formulación de los componentes típicos de un producto comercial, los cuales fueron integrados en un homogeneizador acorde al siguiente procedimiento. Inicialmente el acondicionamiento de la fase acuosa se realizó a 500 rpm, luego los pigmentos fueron agregados lentamente a la fase acuosa. Finalmente, la velocidad de agitación se incrementó a 700 rpm para la adición de la resina polimérica y los demás componentes.

La composición del óxido fotocatalizador TiO<sub>2</sub> E-16 en la matriz polimérica fue del 2.1%. En relación a su aspecto físico, la película iNOxE16 resultó de un color amarillento en comparación al blanco de la película comercial, tal y como se muestra en la Figura 5.3. La diferencia en el color de las películas puede estar asociada a la falta de TiO<sub>2</sub> rutilo el cual proporciona blancura a la película. Asimismo, en la película iNOxE16 se observaron aglomerados de partículas que le confirieron cierta rugosidad a la superficie, lo que denotó una mala dispersión del óxido en la matriz polimérica.

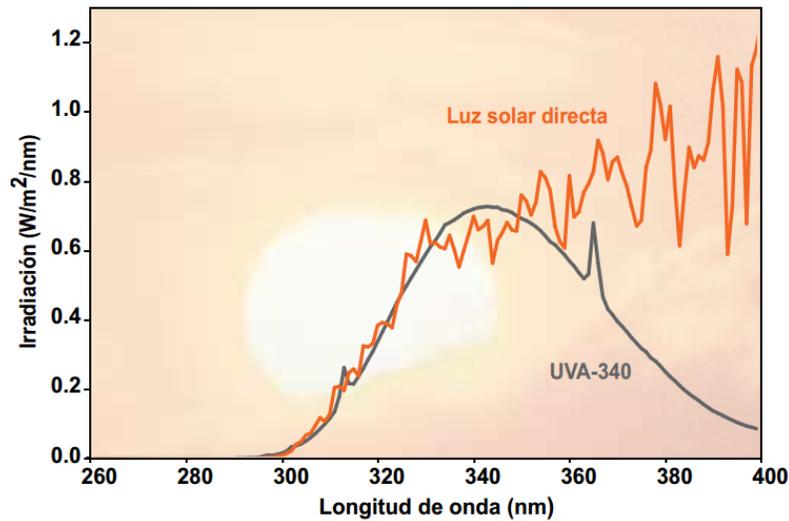


**Figura 5.3. Impermeabilizante acrílico a. Comercial y b. iNOxE16.**

### 5.2.3. Acondicionamiento de la película iNOxE16

La película de impermeabilizante fue acondicionada previo a los experimentos fotocatalíticos mediante radiación UV a fin de activar al fotocatalizador inicialmente inmerso en la matriz polimérica. El acondicionamiento de la muestra fue realizado en una cámara de intemperismo QUV (Q-Lab Corp.) utilizando lámparas fluorescentes de 340 nm, con el fin de simular la radiación UV proveniente del espectro solar (véase Figura 5.4). Además de la radiación UV, la humedad promueve el envejecimiento de la película, por lo que el tratamiento incluyó etapas de condensación de vapor de agua que simuló el rocío natural proveniente del aire. Para lo anterior se seleccionó el ciclo que se detalla en la Tabla 5.2. Cabe destacar que 48 horas de dicho ciclo equivale a exponer 3 meses el impermeabilizante a la intemperie. La película fue envejecida hasta 384 horas, lo que simula 2 años del impermeabilizante expuesto en condiciones ambientales. En el transcurso del

envejecimiento se realizaron sucesivas mediciones de la actividad fotocatalítica de la película de impermeabilizante.



**Figura 5.4.** Espectro solar y espectro de emisión de lámpara fluorescente UV de 340 nm utilizada en la cámara de envejecimiento acelerado [122].

**Tabla 5.2.** Etapas del ciclo de envejecimiento acelerado para las películas de impermeabilizante.

Etapa	Temperatura (°C)	Irradiancia ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ )	Tiempo (h)
1. Radiación UV	60	0.75	4
2. Condensación	40	-	2

#### 5.2.4. *Propiedades ópticas de iNOxE16*

La interacción de la película del impermeabilizante con la radiación UV o visible puede ser por absorción y dispersión de la misma. La intensidad de cada fenómeno varía de acuerdo a diversos factores, tales como longitud de onda, tamaño de partícula, morfología, naturaleza de los materiales, etc. La actividad fotocatalítica depende de estos factores así como de la habilidad de la muestra para absorber la radiación incidente. La Figura 5.5 muestra el espectro de reflectancia difusa de la película iNOxE16 al ser envejecida a diferentes tiempos bajo las condiciones descritas en la Tabla 5.2. La mayor pérdida de reflectancia se da entre la medición de la muestra inicial y el primer tiempo de envejecimiento. Lo anterior implica un amarillamiento de la película con respecto a la película de partida, que se pone más de manifiesto entre 0 y 48 h de tratamiento. Posterior a este tiempo, el envejecido hasta 384 h trajo consigo variaciones en el espectro de reflectancia de la película que oscilaron en torno a un espectro promedio, lo que es consecuencia de una reacción constata de ataque a la matriz polimérica por la radiación UV que produce intermediarios con diferentes propiedades ópticas.

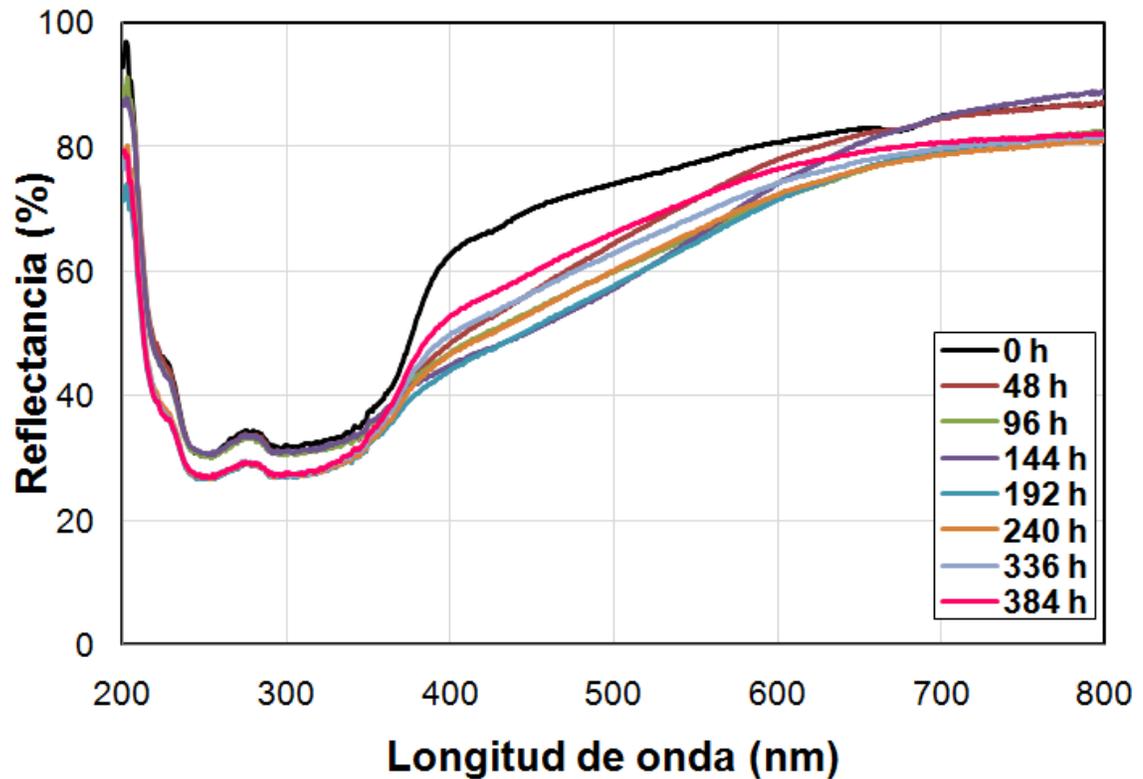
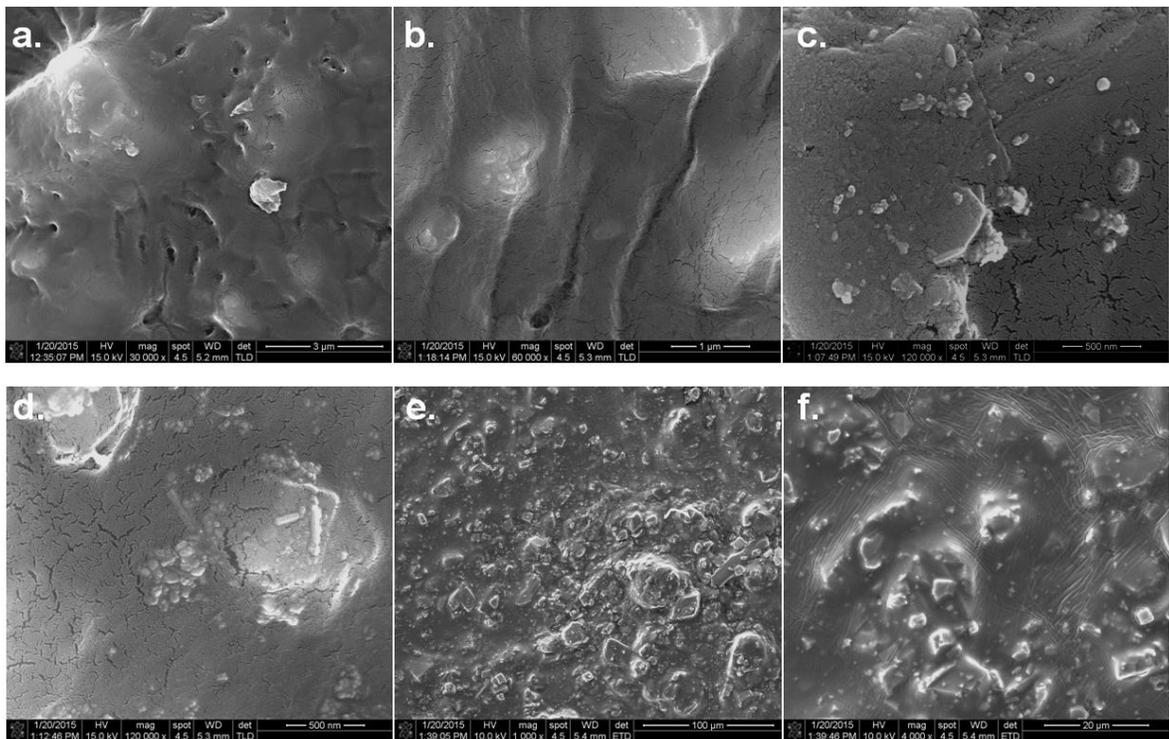


Figura 5.5. Espectro de reflectancia difusa de la película iNOxE16 envejecida a diferentes tiempos.

### 5.2.5. Análisis de la morfología de iNOxE16

Para determinar el grado de dispersión del fotocatalizador en la matriz polimérica del impermeabilizante se realizó un estudio por microscopía electrónica de barrido (SEM) acompañado por análisis elemental utilizando la técnica EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). Este estudio es relevante porque el grado de dispersión del óxido semiconductor implica una mayor o menor interacción con la matriz polimérica, lo que puede modificar el grado de actividad del fotocatalizador con respecto a los resultados obtenidos cuando fue probado en forma de polvo. Para la obtención de imágenes SEM de la película iNOxE16 fue necesario recubrirla con un metal conductor, en este caso oro-paladio, debido

a la naturaleza orgánica de la muestra. La Figura 5.6 muestra imágenes representativas de SEM de la película iNOxE16 antes de ser envejecida. Como se observa en la Figura 5.6a-b, la resina cubre la mayoría de las partículas que la conforman, sin embargo se observan algunas partículas embebidas en la matriz dado el poder de penetración del haz de electrones (Figura 5.6c-f).



**Figura 5.6. Imágenes SEM de la película iNOxE16.**

Con el objetivo de identificar los compuestos presentes en la matriz polimérica se realizó un análisis EDS en distintas zonas de la película (Figura 5.7). Los resultados de dicho análisis para la zona que se observa en la imagen mostraron la presencia mayoritaria de carbono, oxígeno, sodio, magnesio, aluminio, silicio y calcio (Figura 5.7a). Realizando un análisis de la resina polimérica a una mayor magnificación se logró identificar al titanio (Figura 5.7b). Un análisis más focalizado en una partícula sobre la superficie de la resina

polimérica, identificó al titanio en un mayor porcentaje (Figura 5.7c). En esta zona también se identificó la presencia de calcio, lo que sugirió que dicho agregado de tamaño superior a 5 µm en donde se encuentra depositado el TiO<sub>2</sub>, corresponde a CaCO<sub>3</sub> (Figura 5.7b-c).

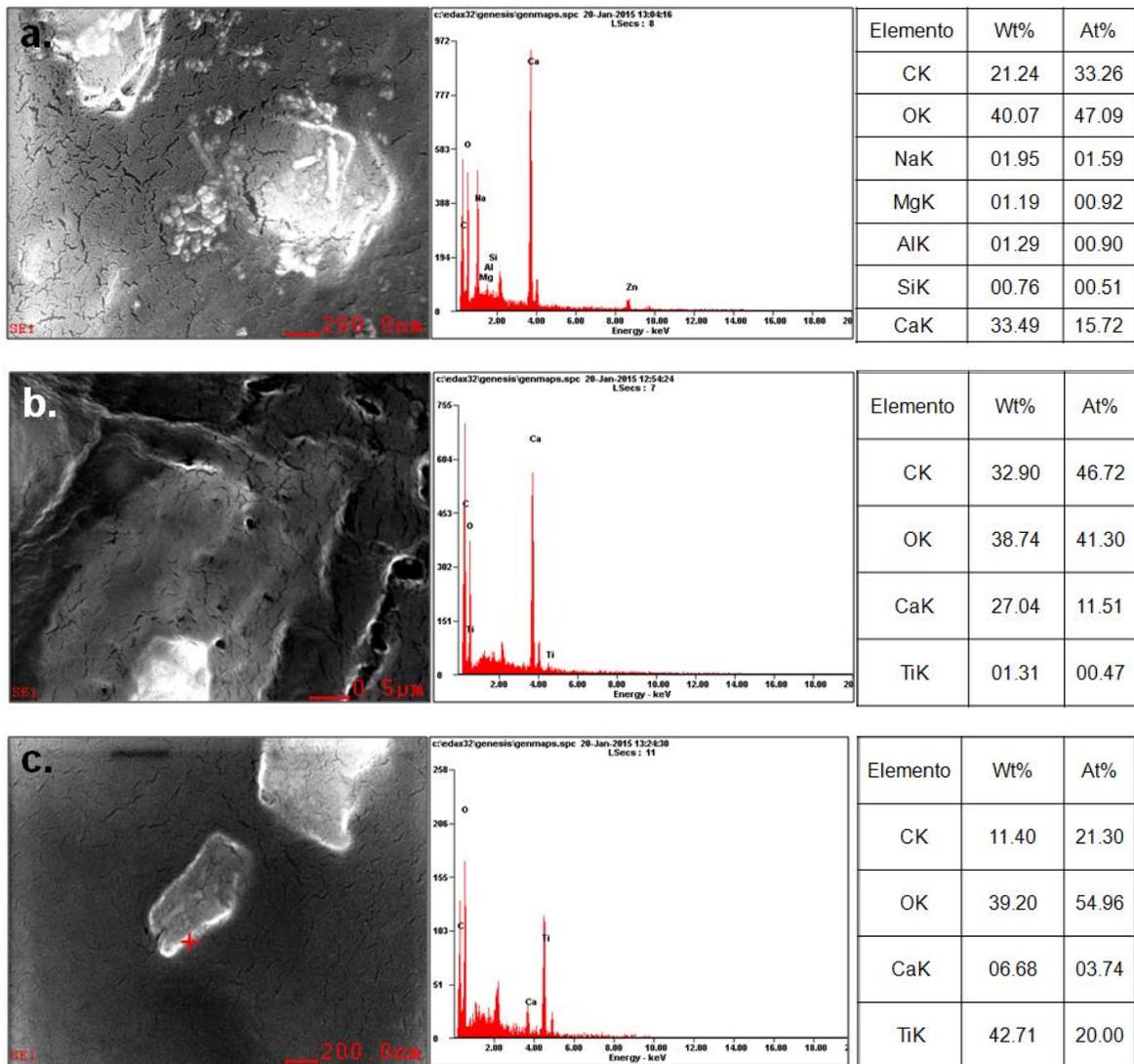
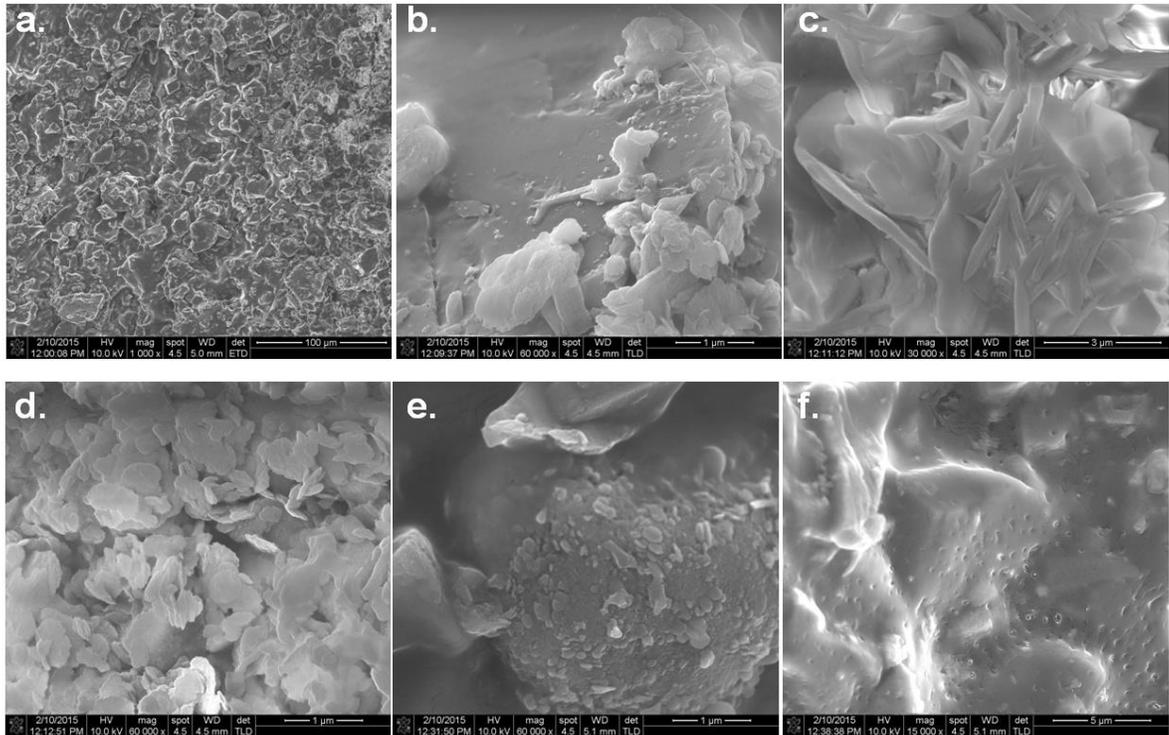


Figura 5.7. Análisis EDS de diferentes zonas en la película iNOxE16.

Con el objetivo de activar al  $\text{TiO}_2$  embebido en la resina polimérica se realizaron ensayos de envejecimiento a diferentes tiempos, como se detalló en la sección 5.3.1. Durante este proceso se analizó la evolución de la morfología de la resina polimérica de 0 a 384 h, cuyas imágenes se muestran en la Figura 5.8 para el envejecido en primera instancia hasta 288 h. En términos generales, se observa una diferencia entre las imágenes observadas en la película sin tratar y tratada a 288 h en la cámara de envejecimiento, producto de la degradación de la resina por efecto de la radiación UV en contacto con el fotocatalizador. Como se muestra en la Figura 5.8a, se observaron agregados de partículas de longitud promedio igual a  $15 \mu\text{m}$  a bajas magnificaciones (1000x). Al analizar la muestra a mayores magnificaciones, se observaron diferencias en la morfología de las partículas presentes en la resina. La Figura 5.8b muestra partículas lisas embebidas en la matriz polimérica que soportan agregados de partículas de distinta morfología en su superficie. Asimismo, en la Figura 5.8c-e se observa una morfología de barras y hojuelas, respectivamente, no observada previamente en la muestra sin tratamiento de envejecimiento y cuya composición química será analizada y discutida más adelante. Por último, en la Figura 5.8f se observan huecos sobre la película del impermeabilizante, lo cual puede asociarse a la actividad fotocatalítica de la muestra  $\text{TiO}_2$  E-16 o bien al deterioro causado por el haz de electrones del microscopio electrónico.



**Figura 5.8. Imágenes SEM de la película iNOx16 envejecida 288 h.**

El análisis EDS realizado en distintas zonas de la película iNOx16 envejecida 288 h se muestra en la Figura 5.9. El análisis de la zona correspondiente a la imagen mostrada identificó al titanio, a diferencia de lo observado en la película con 0 h de tratamiento (Figura 5.9a). Lo anterior revela que el proceso de envejecimiento de la película tuvo el efecto de liberar el  $\text{TiO}_2$  embebido en la parte superior del impermeabilizante expuesto a la radiación, quedando el fotocatalizador a su vez más expuesto a la radiación UV y sobre todo al contacto con las moléculas de NO. Un análisis puntual sobre las partículas de dimensiones micrométricas observadas reveló que éstas son ricas en calcio y por ende se asociaron al  $\text{CaCO}_3$  presente en la formulación (Figura 5.9b). Asimismo se detectó azufre en cantidades importantes, máxime que no se había detectado la presencia de este elemento en la muestra sin envejecido. El análisis realizado sobre las partículas descritas anteriormente con morfología de barras reveló que precisamente éstas son ricas en azufre como lo indicó el análisis EDS

(Figura 5.9c). Por su parte, las zonas más ricas en composición de Ti correspondieron a las partículas con forma de hojuelas, que como se observa en la Figura 5.9d, aparecen más frecuentemente luego del envejecido de la película. Asimismo, la Figura 5.9d sugiere que la tendencia del fotocatalizador TiO<sub>2</sub> E-16 durante el envejecimiento fue la de formar aglomerados.

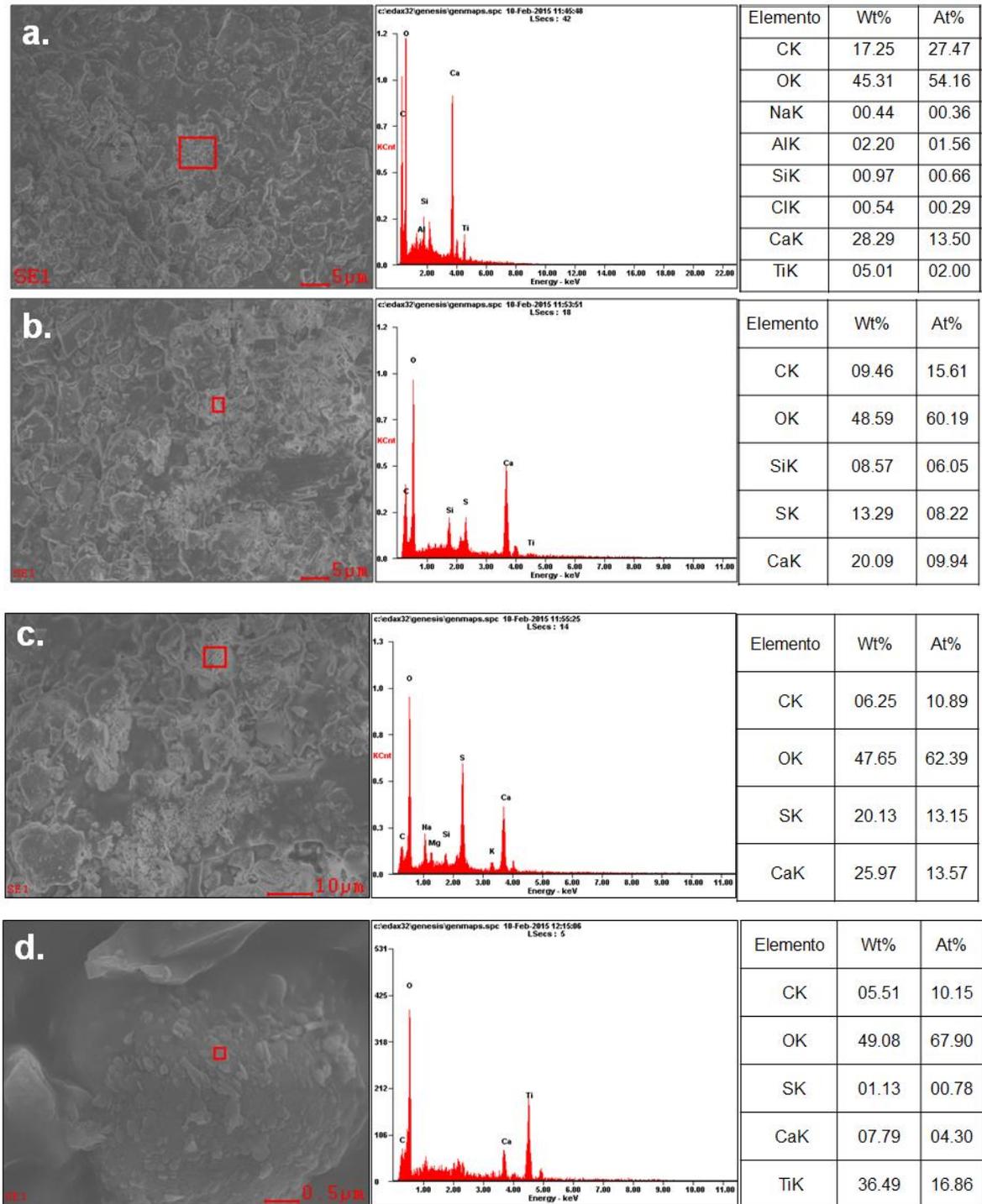


Figura 5.9. Análisis EDS de película iNOxE16 envejecida 288 h.

La Figura 5.10 muestra imágenes SEM representativas de la película de impermeabilizante envejecida hasta 384 h. La película iNOxE16 mostró una gran cantidad de grietas producto del envejecimiento (Figura 5.10a-c). Asimismo se observaron huecos con un diámetro mayor a los observados a 288 h, los cuales se asocian al deterioro de la matriz polimérica por la acción combinada del fotocatalizador y radiación UV. En términos generales, al analizar la imagen SEM a una mayor magnificación (1000x) se observan agregados de partículas en una zona muy superficial de la matriz polimérica (Figura 5.10d).

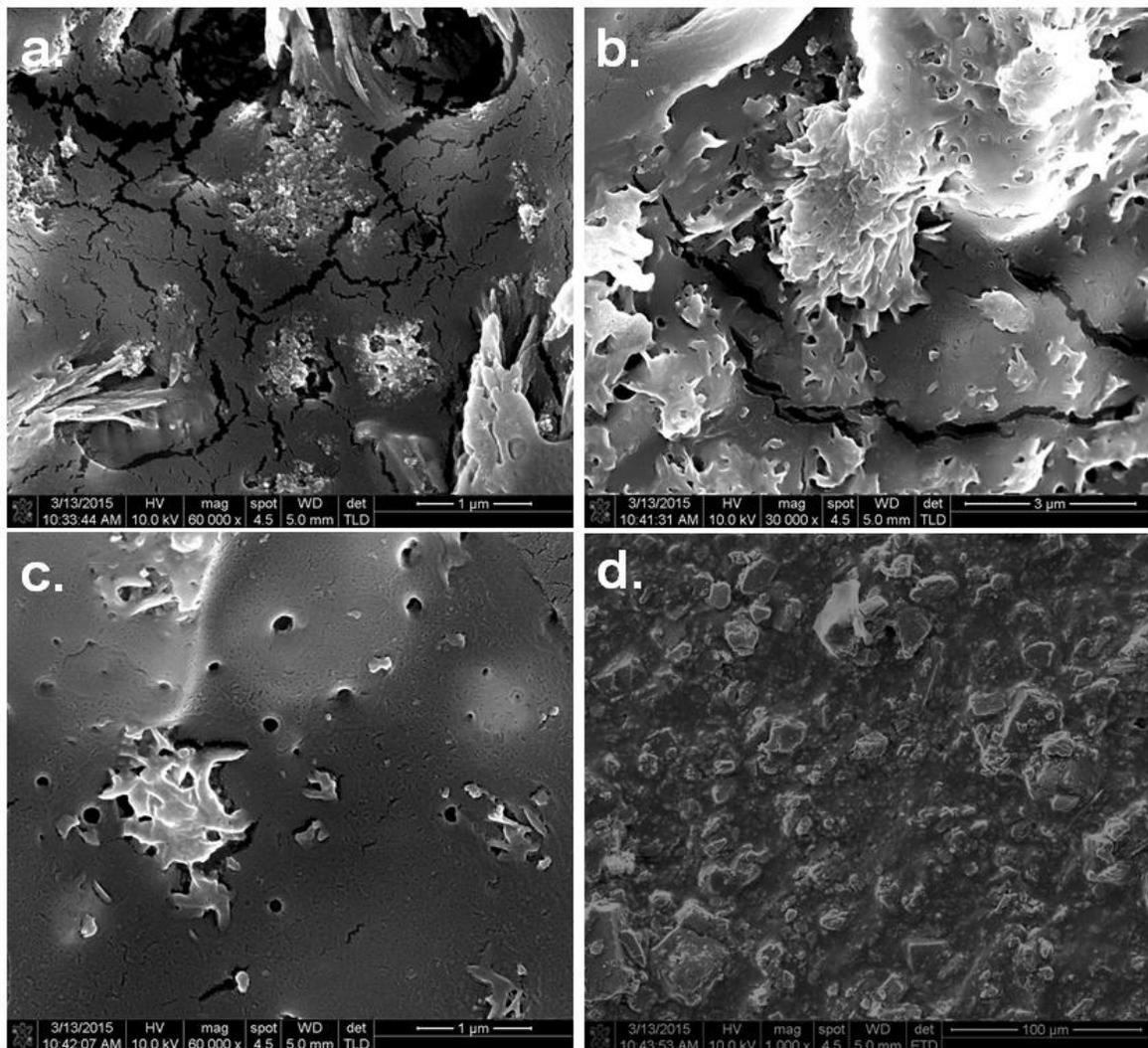


Figura 5.10. Imágenes SEM de la película iNOxE16 envejecida 384 h.

La identificación de los elementos químicos presentes así como su porcentaje correspondiente en la película iNOxE16 envejecida a 384h se muestran en la Figura 5.11. Al analizar la zona que cubre la imagen mostrada, los principales elementos que se encontraron presentes en la matriz polimérica fueron C, O, Si y Ca (Figura 5.11a). Al llevar a cabo un análisis en una zona de aglomerados de partículas el contenido de calcio resultó mayor, lo que sugiere la identidad de las partículas de esta dimensión y morfología (Figura 5.11b). Adicionalmente, se realizó un análisis en una zona de aglomerados con distinta morfología, específicamente con forma de barras detectándose la presencia de azufre en las mismas (Figura 5.11c). No obstante, la frecuencia en el número de partículas ricas en contenido de azufre aparentemente disminuyó con respecto a la muestra envejecida por 288h. La fuente de azufre puede originarse del monómero utilizado para llevar a cabo la polimerización y posterior formación de la película iNOxE16. En términos generales, el hecho que el azufre aparezca en el análisis elemental en las muestras envejecidas sugiere que la degradación de la matriz polimérica, además de liberar partículas de  $TiO_2$  lo hace con partículas de compuestos azufrados.

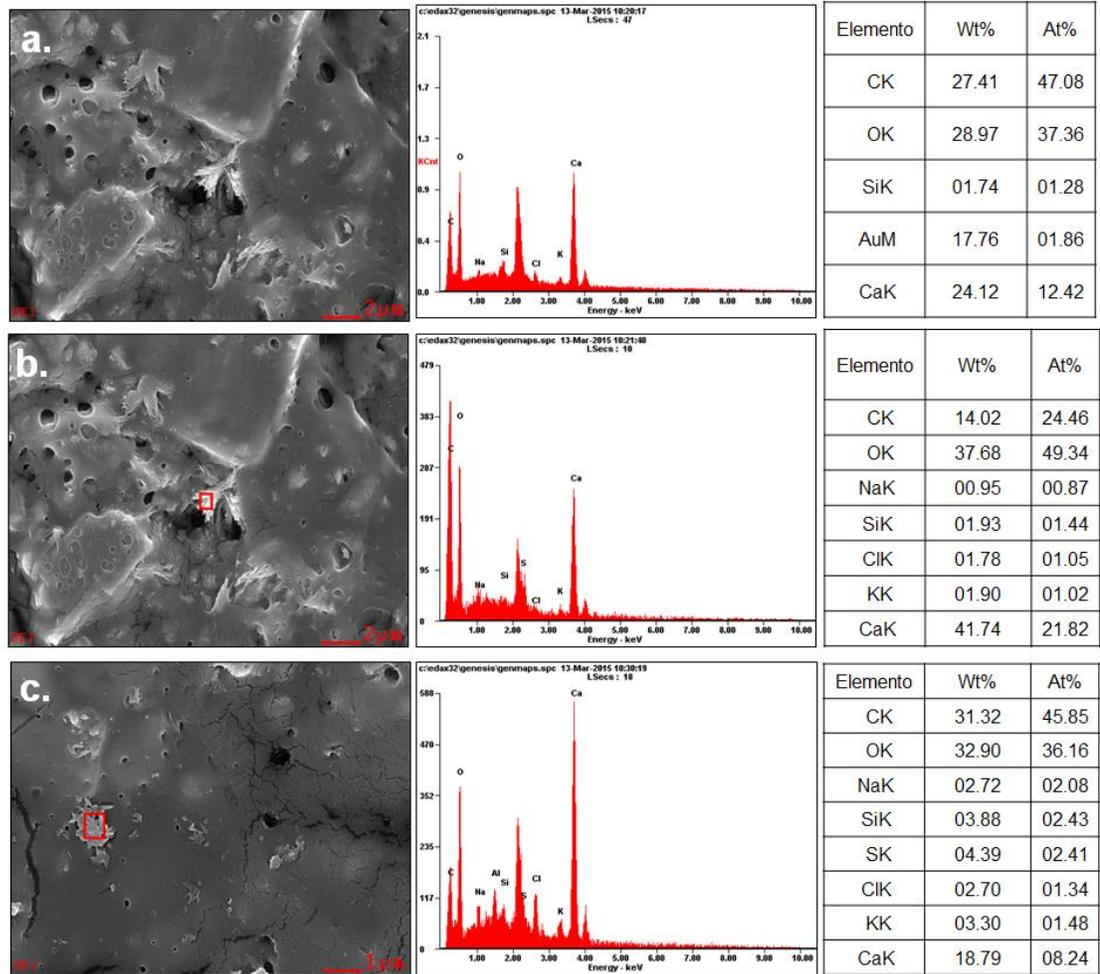


Figura 5.11. Análisis EDS de película iNOxE16 envejecida 384 h.

5.2.6. Propiedades reológicas de iNOxE16

Con el objetivo de estudiar las propiedades reológicas de la película iNOxE16 envejecida a 0 y 384 h se realizó un análisis mecánico dinámico. Lo anterior se llevó a cabo con la finalidad de cuantificar el efecto del proceso de envejecimiento en las propiedades viscoelásticas del impermeabilizante estudiado. Para tal efecto, se llevaron a cabo mediciones experimentales del módulo elástico complejo,  $E^* = E' + iE''$ , utilizando un equipo Perkin Elmer DMA

8000. El ensayo mecánico oscilatorio seleccionado para el análisis fue en forma de tensión y dichos ensayos se llevaron a cabo a una frecuencia de 1 Hz, en un intervalo de temperatura de 25 a 250°C, utilizando una rampa de calentamiento de 2°C/min.

Puesto que en el DMA se debe trabajar en el intervalo lineal, en donde la deformación,  $\gamma$ , solamente es función del esfuerzo,  $\sigma$ , y además las deformaciones inducidas deben ser pequeñas, menores del 1%, la relación entre el esfuerzo y la deformación pueden ser modelada mediante la ley de Hooke, ecuación 5.1.

$$\sigma = E\gamma \quad (5.1)$$

A partir de la ley de Hooke (ecuación 5.1) es posible calcular el módulo elástico (E), puesto que es función del esfuerzo y la deformación calculados a partir de las mediciones experimentales del DMA. En las mediciones experimentales se aplica un estímulo oscilatorio que es la deformación,  $\gamma(t)$ , y se obtiene una respuesta también oscilatoria que es el esfuerzo que se ha separado a su vez en dos esfuerzos (ecuaciones 5.5 y 5.6), por lo tanto mediante la ecuación 5.1 podemos calcular dos módulos elásticos:

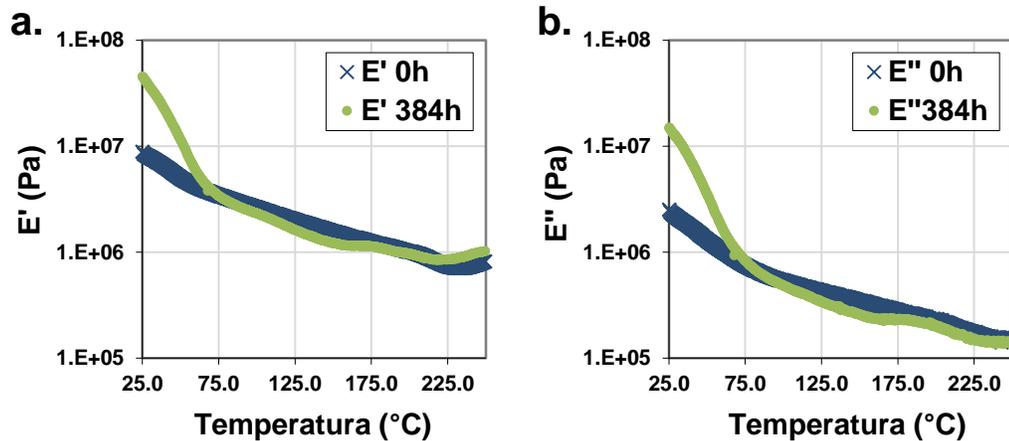
$$E_1 = \frac{\sigma_1}{\gamma} \quad (5.2)$$

$$E_2 = \frac{\sigma_2}{\gamma} \quad (5.3)$$

Las ecuaciones 5.2 y 5.3 deben interpretarse como que el módulo elástico tiene dos elementos  $E_1$  y  $E_2$ .  $E_1$  es función del esfuerzo que está en fase con el estímulo aplicado y representa la parte elástica del módulo elástico. Por otra parte,  $E_2$ , representa la parte viscosa del módulo elástico, que está relacionado con el esfuerzo que se encuentra en desfase con el estímulo aplicado. Puesto que  $E_1$  y  $E_2$  tienen naturaleza distinta, uno está asociado con el comportamiento elástico y el otro con un comportamiento viscoso, se pueden representar como un sólo número dentro del marco de los números complejos mediante la siguiente expresión matemática:

$$E^* = E' + iE'' \text{ en donde } E' = E_1 \text{ y } E'' = E_2 \quad (5.4)$$

De acuerdo con la ecuación 5.2, los resultados experimentales obtenidos mediante DMA se pueden expresar en dos curvas, una para la parte real del módulo que representa a la parte elástica y otra curva para la parte imaginaria que representa a la parte viscosa. En ambos casos, las curvas antes mencionadas se pueden obtener en función de la temperatura a una frecuencia fija (comportamiento isócrono) o bien en función de la frecuencia a una temperatura constante (isotérmico). En la Figura 5.12 se muestran los resultados obtenidos que muestran la dependencia en temperatura de la parte real y de la parte imaginaria del módulo elástico complejo.



**Figura 5.12. a. Parte real y b. parte imaginaria del módulo elástico complejo de la película iNOxE16 envejecida a 0 y 384 h.**

En la Figura 5.12a se muestran las curvas de  $E'(T)$  obtenidas para la película iNOxE16 envejecida a 0 y 384 h. A una temperatura de 25°C la parte real de  $E^*$  que corresponde a la película envejecida 384 h se incrementó en un 578.7% con respecto a la muestra no envejecida. A esa misma temperatura se observa un incremento similar de  $E''$  (ver Figura 5.12b). Al realizar el análisis de la película envejecida a 0 y 384 h en un intervalo de temperatura entre 25 y 75°C, las curvas  $E'(T)$ ,  $E''(T)$  y  $\tan(\delta)$  disminuyen considerablemente al incrementar la temperatura. A temperaturas mayores de 75°C las diferencias entre las curvas antes mencionadas no son significativas. Este comportamiento puede interpretarse como que el historial mecánico y térmico se elimina en su mayor parte a una temperatura mayor a 75°C, debido a que el proceso de envejecimiento inducido es más de tipo físico que químico, de tal manera que las pequeñas diferencias entre las curvas  $E'(T)$ ,  $E''(T)$  y  $\tan(\delta)$  pueden asociarse a una medida cuantitativa del envejecimiento químico (oxidación de grupos químicos, entrecruzamiento químico, ruptura de enlaces covalentes, etc.) producido en la muestra. En la Figura 5.13, se muestran los gráficos obtenidos de  $\tan(\delta)$  vs temperatura, los cuales fueron obtenidos de los datos experimentales mostrados en las Figuras 5.12a-b.

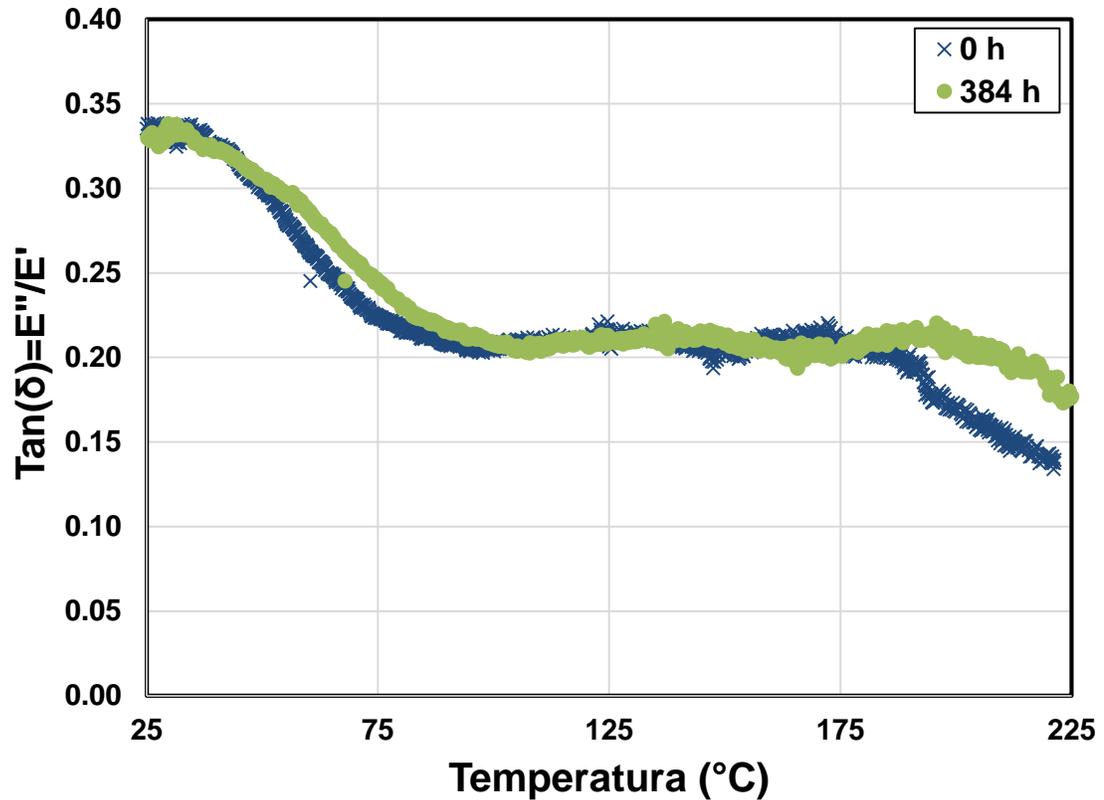


Figura 5.13.  $\tan(\delta)$  versus Temperatura para la película iNOxE16 envejecida a 0 y 384 h.

### 5.2.7. Propiedades fotocatalíticas de iNOxE16

La capacidad del impermeabilizante preparado con el fotocatalizador  $\text{TiO}_2$  E-16 para purificar el aire se evaluó por medio de la reacción de oxidación del gas NO durante 6 horas. En primera instancia, se evaluó una película comercial envejecida 144 h para observar si algún componente de la misma mostraba actividad fotocatalítica inherente, los resultados se muestran en la Figura 5.14. De acuerdo con los resultados obtenidos, la película comercial mostró una baja conversión de NO (<5%) aún después de 6 horas de ser constantemente irradiada. Por otro lado, la película iNOxE16 envejecida 144 h tuvo la capacidad

de eliminar al gas NO, aunque dicha capacidad se vio limitada debido a la interacción que existió entre la resina y el óxido fotocatalizador. El comportamiento oscilatorio de la curva de conversión de NO en función del tiempo para la película iNOxE16 puede ser atribuido a la presencia de reacciones laterales inducidas por la radiación ultravioleta donde participan especies provenientes de la resina acrílica y cuyos productos de reacción interfieren con la medición del sistema analítico. La tendencia del porcentaje de conversión NO con iNOxE16 fue estimada en un valor cercano al 10%.

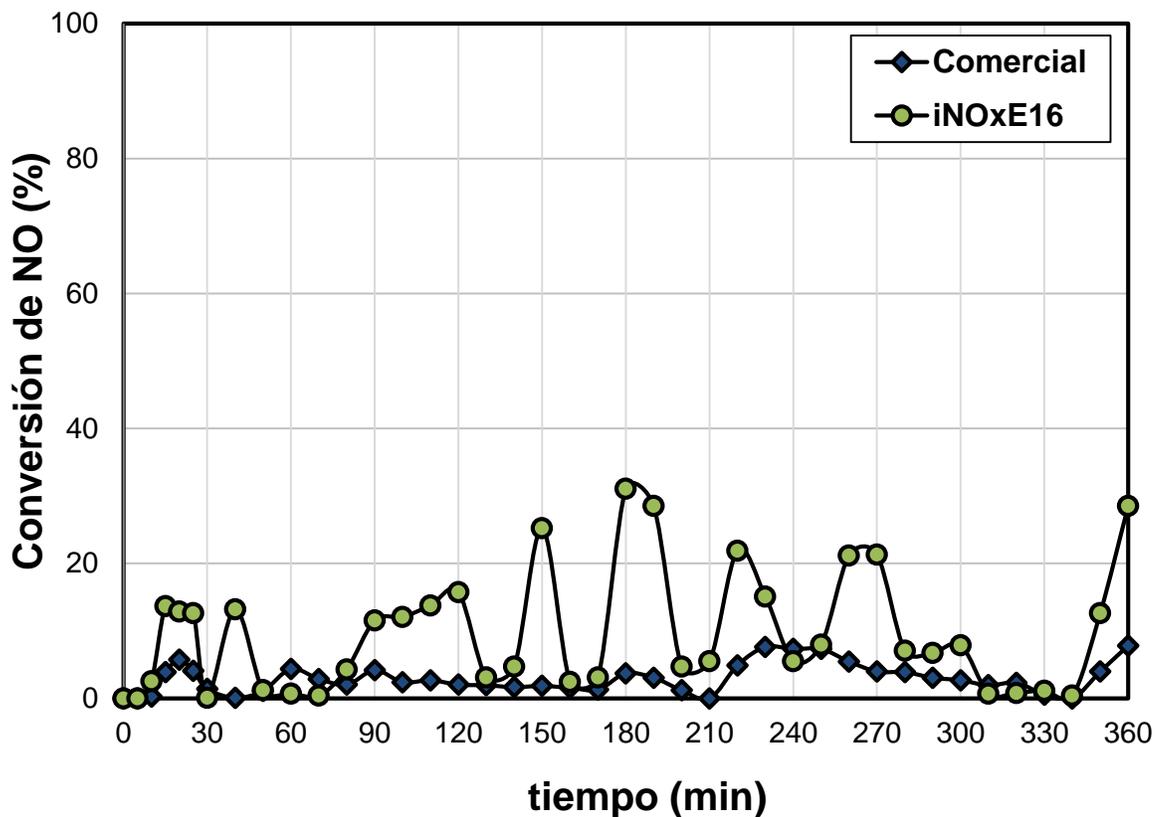
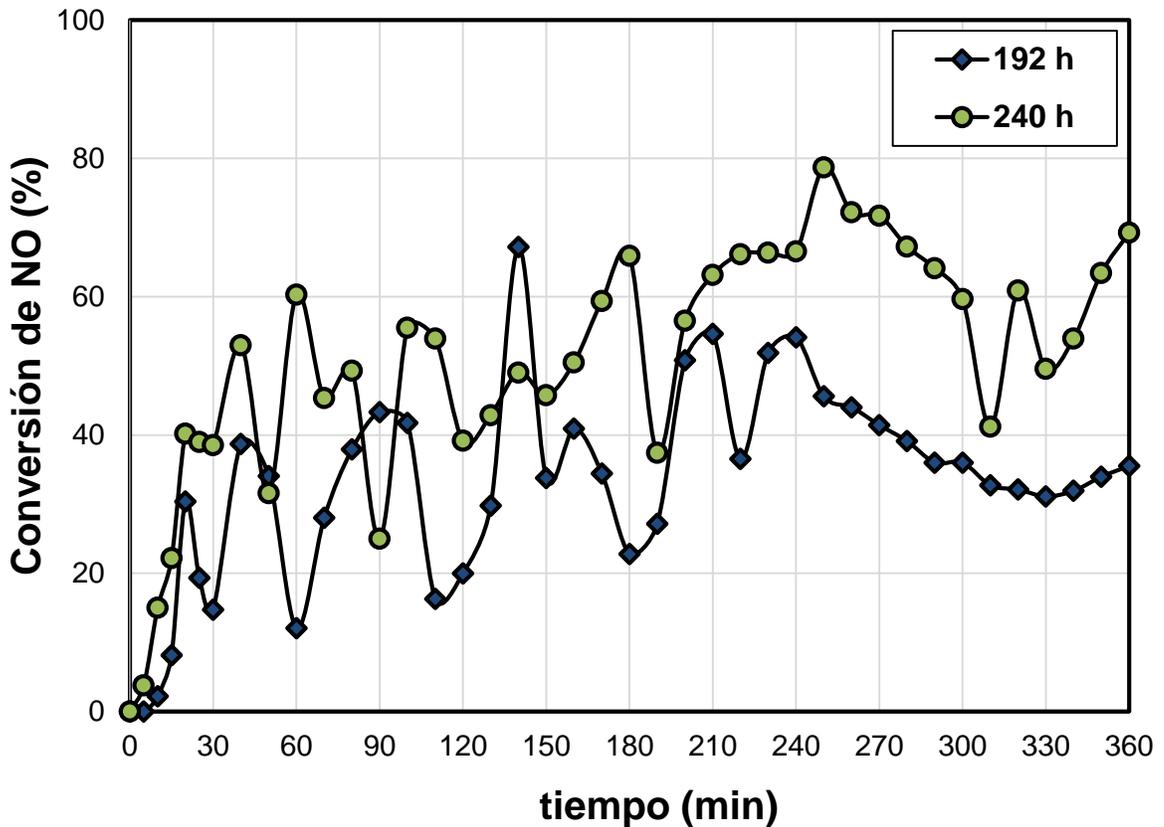


Figura 5.14. Conversión de NO utilizando la película comercial e iNOxE16 envejecidas 144 h. ( $Q=1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $I=0.8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ,  $H_r=70\%$ ).

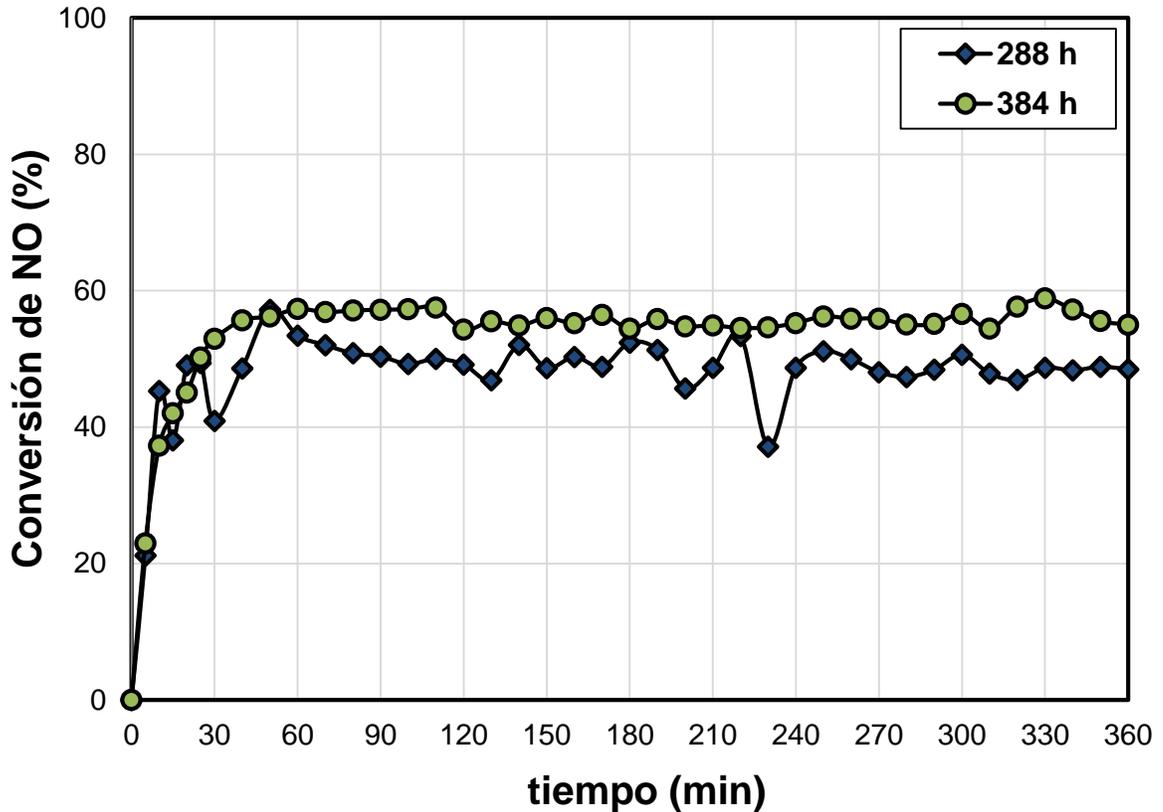
De acuerdo con los resultados mostrados en la Figura 5.14, se requirió emplear mayores tiempos de envejecimiento con la finalidad de eliminar al máximo interferencias debido a la presencia de material sin reaccionar en la resina polimérica. Los resultados de la evolución del porcentaje de conversión de NO utilizando la película envejecida a 192 y 240 h se muestra en la Figura 5.15. Como se observa en la Figura 5.15, la interacción entre el fotocatalizador y la resina es evidente aun cuando la película fue envejecida 240 h posiblemente debido a que las partículas del fotocatalizador aún se encuentran embebidas en la matriz polimérica con un entorno próximo saturado de material orgánico.

La incidencia de la radiación UV activa el fotocatalizador, el cual en presencia de humedad y oxígeno genera radicales libres altamente oxidantes que promueve la reacción con la materia orgánica vecina generando productos de reacción carbonados volátiles que inciden negativamente en la lectura del analizador NO<sub>x</sub>. Sin embargo, a medida que se incrementa el tiempo de envejecimiento de 192 a 240 h, la materia orgánica de la matriz polimérica que está al alcance de la penetración de la radiación UV tiende a consumirse y se producen lecturas de conversión de NO con menos perturbaciones a tiempos largos de acondicionamiento de la película iNOxE16. La tendencia del porcentaje de conversión de NO fue hacia valores de 35 y 70%, cuando la película iNOxE16 fue envejecida a 192 y 240 h, respectivamente.



**Figura 5.15. Conversión de NO utilizando la película iNOxE16 envejecida a 192 y 240 h ( $Q= 1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $I=0.8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ,  $Hr=70\%$ ).**

Como se observó en la Figura 5.15, 240 h de envejecimiento no fue suficiente para alcanzar el estado estable respecto al porcentaje de conversión de NO debido a la permanencia de materia orgánica aún presente en la superficie de la matriz polimérica. Por lo anterior, se realizaron un par de ciclos adicionales hasta llegar a 288 y 384 h en la película iNOxE16. Cuando la película fue tratada a 288 horas, se observó una disminución notoria de la interacción entre la resina y el fotocatalizador, alcanzando un porcentaje de conversión de NO igual a 50% después de 6 horas de reacción. Lo anterior fue más evidente cuando el envejecimiento de la película se incrementó a 384 h, cuyos resultados fueron estables a partir de los primeros 30 minutos de reacción, alcanzando un porcentaje de conversión de NO igual a 55%.

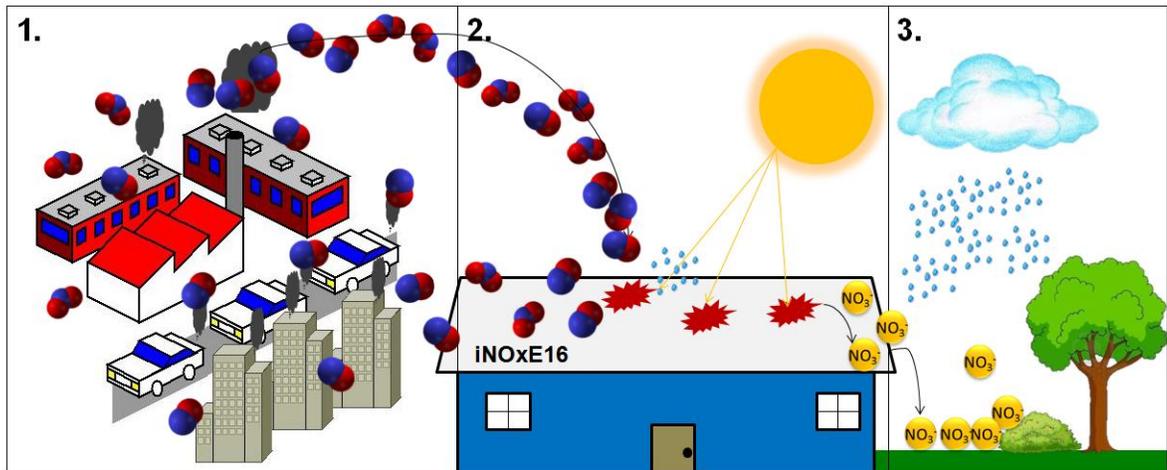


**Figura 5.16. Conversión de NO utilizando la película iNOxE16 envejecida a 288 y 384 h ( $Q= 1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $I=0.8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ,  $Hr=70\%$ ).**

De acuerdo con los resultados obtenidos, si se cubre una superficie de área igual a  $1 \text{ m}^2$  con la película fotocatalítica iNOxE16 se eliminarían  $1.1 \text{ g}$  de NO anualmente. A modo de ejemplo, si se considera el techo de una casa de interés social en Nuevo León igual a  $90 \text{ m}^2$  [123], la remoción anual del contaminante sería igual a  $95 \text{ g}$ .

El esquema de eliminación de gases  $\text{NO}_x$  por medio de la película fotocatalítica iNOxE16 se muestra en la Figura 5.17. En primera instancia, los gases  $\text{NO}_x$  se adsorben en la superficie del impermeabilizante (1). Una vez adsorbidos en la superficie del impermeabilizante y en contacto con la humedad

del ambiente, los gases  $\text{NO}_x$  son oxidados a iones  $\text{NO}_3^-$  (2). Finalmente, la película de impermeabilizante es regenerada por acción de la lluvia y humedad del ambiente arrastrando los iones nitrato generados durante el proceso fotocatalítico, los cuales son inocuos e incluso pueden servir como fertilizantes para las plantas (3).



**Figura 5.17. Esquema ilustrativo del proceso de purificación de aire mediante eliminación de  $\text{NO}_x$  por medio de la película impermeabilizante iNOxE16.**

## CAPÍTULO 6. FOTOCATALIZADORES ACTIVOS AL VISIBLE

Con el propósito de explorar óxidos alternos a los fotocatalizadores convencionales de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$ , se evaluó la actividad fotocatalítica de los sistemas  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  y  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ . El principal atractivo para el testado de estos materiales es su capacidad para absorber radiación en la zona visible del espectro solar, dado que sus respectivos valores de banda de energía prohibida son menores a 3 eV.

El método utilizado para su síntesis fue la co-precipitación de sales metálicas en medio básico ( $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ) y ácido ( $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{WO}_3$  y  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ ), los cuales fueron elegidos para obtener materiales con menor tamaño de partícula y mayor área superficial que los valores obtenidos convencionalmente por reacción en estado sólido. Posterior a su caracterización física los materiales fueron probados como fotocatalizadores en la fotooxidación de NO bajo radiación visible. Este capítulo de la Tesis corresponde a la parte inicial de la presente investigación, la cual fue desarrollada durante una estancia de 3 meses en la Universidad Tecnológica de Eindhoven (Holanda) con motivo de desarrollar habilidades en el uso del reactor fotocatalítico.

Los resultados de estos sistemas pueden ser consultados en mayor detalle a través de las publicaciones en revistas indizadas incluidas en el anexo 2.

## CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES

Los óxidos semiconductores  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZnO}$  fueron sintetizados por el método sol-gel mediante la aplicación de un diseño de experimentos multivariado con el objetivo de obtener las condiciones de preparación óptimas para potenciar su actividad fotocatalítica con respecto a los óxidos comerciales más comúnmente utilizados como referencia. Los resultados obtenidos indicaron la importancia de las variables temperatura para el caso de la síntesis de  $\text{TiO}_2$  y de la concentración del precursor para el  $\text{ZnO}$ . Esta situación fue asociada al desarrollo de áreas superficiales altas, tamaño de partícula pequeño, una morfología específica y la orientación preferencial de planos cristalinos de sus partículas. Como resultado de lo anterior se obtuvieron fotocatalizadores que bajo condiciones de baja carga de los mismos mostraron una mayor conversión de  $\text{NO}$  (%) que los correspondientes óxidos comerciales de referencia.

Se determinó el efecto de diversas variables experimentales en el curso de la reacción fotocatalítica. En particular, el aumento de la humedad en el medio de reacción trajo consigo mayores grados de conversión debido posiblemente a la contribución de la molécula de agua en el proceso de formación de radicales hidroxilo. Asimismo, la irradiancia tuvo un efecto positivo debido en parte al aumento de la energía promedio que recibieron las partículas así como a la modificación de la propiedad hidrofílica de la superficie de los fotocatalizadores.

El análisis de productos de reacción confirmó la presencia de iones nitrato en la superficie del fotocatalizador. En este sentido, la presencia de

humedad en el medio reactivo favoreció selectivamente la oxidación de NO hasta productos de oxidación avanzada ( $\text{NO}_3^-$ ) lo que confirmó el carácter sustentable del proceso fotocatalítico.

La incorporación del mejor fotocatalizador del sistema  $\text{TiO}_2$  en un producto prototipo utilizado en la industria de la construcción se realizó exitosamente en un impermeabilizante acrílico. El impermeabilizante desarrollado mediante la incorporación de  $\text{TiO}_2$ , se estimó de acuerdo a las condiciones de operación una capacidad para remover anualmente 1.1 g por  $\text{m}^2$  de material aplicado.

# BIBLIOGRAFÍA

- [1] United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division, World Population (2012). <http://bit.ly/1GtxFbn>.
- [2] A. F. Fernández, Ordenación del territorio y medio ambiente (2007) 60-63.
- [3] P. Brimblecombe, Air composition and chemistry (1996) 1-4.
- [4] U. C. García, P. Manel, Advanced agent-based environmental management systems (2009) 5-7.
- [5] EPA, National ambient air quality standards (NAAQS). <http://www.epa.gov>.
- [6] OMS, Guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre (2005). <http://bit.ly/1KXbryv>.
- [7] EPA, How nitrogen oxides affect the way we live and breathe. <http://1.usa.gov/1KXbnny>
- [8] A. Fritz, V. Pitchon, Applied Catalysis B: Environmental 13 (1997) 1-25.
- [9] B. J. Smith, M. Nitschke, L. S. Pilotto, R. E. Ruffin, D. L. Pisaniello, K. J. Willson, European Respiratory Journal 16 (2000) 879-885.
- [10] B. Rani, U. Singh, A. K. Chuhan, D. Sharma, R. Maheshwari, Journal of Advanced Scientific Research 2 (2011) 28-33.
- [11] A. Singh, M. Agrawal, Journal of Environmental Biology 29 (2008) 15-24.
- [12] W. C. Malm, Introduction to Visibility (1999) 7-10.

- [13] Monthly mean tropospheric NO<sub>2</sub> from OMI version 2.0.
- [14] Indicadores de calidad del aire, [www.aire.df.gob.mx](http://www.aire.df.gob.mx).
- [15] [http://www.ni.gob.mx/?P=med\\_amb\\_mej\\_amb\\_sima\\_estadisti\\_repmen](http://www.ni.gob.mx/?P=med_amb_mej_amb_sima_estadisti_repmen)
- [16] J. Lasek, Y. Yu, J. C. S. Wu, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemical Reviews* 14 (2013) 29-52.
- [17] M. D. Amiridis, J. P. Solar, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 35 (1996) 978-981.
- [18] S. Devahasdin, C. Fan, J. K. Li, D. H. Chen, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 156 (2003) 161-170.
- [19] F. L. Toma, G. Bertrand, D. Klein, C. Coddet, *Environmental Chemistry Letters* 2 (2004) 117-121.
- [20] G. Cappelletti, S. Ardizzone, C. L. Bianchi, S. Gialanella, A. Naldoni, C. Pirola, V. Ragaini, *Nanoscale Research Letters* 4 (2009) 97-105.
- [21] N. Negishi, K. Takeuchi, T. Ibusuki, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 13 (1998) 691-694.
- [22] L. Toma, N. Keller, G. Bertrand, D. Klein, C. Coddet, *International Journal of Photoenergy* 5 (2003) 141-145.
- [23] S. Chin, E. Park, M. Kim, J. Jeong, G. N. Bae, J. Jurng, *Powder Technology* 206 (2011) 306-311.
- [24] T. Ibusuki, K. Takeuchi, *Journal of Molecular Catalysis* 88 (1994) 93-102.
- [25] C. H. Ao, S. C. Lee, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 161 (2004) 131-140.
- [26] B. N. Shelimov, N. N. Tolkachev, O. P. Tkachenko, G. N. Baeva, K. V. Klementiev, A. Y. Stakheev, V. B. Kazansky, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 195 (2008) 81-88.

- [27] E. Luévano-Hipólito, A. Martínez-de la Cruz, E. López-Cuellar, Q. L. Yu, H. J. H. Brouwers, *Materials Chemistry and Physics* 148 (2014) 208-213.
- [28] Y. H. Tseng, B. K. Huang, *International Journal of Photoenergy* 2012 (2011) 1-7.
- [29] C. Cacho, O. Geiss, J. Barrero-Moreno, V. D. Binas, G. Kiriakidis, L. Botalico, D. Kotzias, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 222 (2011) 304-306.
- [30] T. Sano, N. Negishi, K. Koike, K. Takeuchi, S. Matsuzawa, *Journal of Materials Chemistry* 14 (2004) 380-384.
- [31] F. L. Toma, G. Bertrand, S. O. Chwa, D. Klein, H. Liao, C. Meunier, C. Coddet, *Materials Science and Engineering A* 417 (2006) 56-62.
- [32] Y. Hang, W. Ho, S. Lee, L. Zhang, G. Li, J. C. Yu, *Langmuir* 24 (2008) 3510-3516.
- [33] Z. Wu, Z. Sheng, H. Wang, Y. Liu, *Chemosphere* 77 (2009) 264-268.
- [34] S. Yin, B. Liu, P. Zhang, T. Morikawa, K. Yamanaka, T. Sato, *Journal of Physical Chemistry* 112 (2008) 12425-12431.
- [35] K. Hashimoto, K. Sumida, S. Kitano, K. Yamamoto, N. Kondo, Y. Kera, H. Kominami, *Catalysis Today* 144 (2009) 37-41.
- [36] J. Chen, C. S. Poon, *Environmental Science and Technology* 43 (2009) 8948-8952.
- [37] M. M. Ballari, Q. L. Yu, H. J. H. Brouwers, *Catalysis Today* 161 (2011) 175-180.
- [38] C. Águia, J. Ângelo, L. M. Madeira, A. Mendes, *Polymer Degradation and Stability* 96 (2011) 898-906.
- [39] E. Kowsari, B. Bazri, *Applied Catalysis A: General* 475 (2014) 325-334.

- [40] Y. Huang, C. Guo, L. Huang, Q. Dong, S. Yin, T. Sato, *International Journal of Nanotechnology* 10 (2013) 30-37.
- [41] Y. Wei, Y. Huang, J. Wu, M. Wang, C. Guo, Q. Dong, S. Yin, T. Sato, *Journal of Hazardous Materials* 248-249 (2013) 202-210.
- [42] C. C. Pei, W. W. Leung, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 89 (2014) 1646-1652.
- [43] H. Liu, X. Yu, H. Yang, *Chemical Engineering Journal* 243 (2014) 465-472.
- [44] Z. Ai, Y. Huang, S. Lee, L. Zhang, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 2044-2049.
- [45] E. Luévano-Hipólito, A. Martínez-de la Cruz, Q. L. Yu, H. J. H. Brouwers, *Applied Catalysis A: General* 468 (2013) 322-326.
- [46] G. Li, D. Zhang, J. C. Yu, M. K. H. Leung, *Environmental Science and Technology* 44 (2010) 4276-4281.
- [47] Z. Ai, W. Ho, S. Lee, L. Zhang, *Environmental Science and Technology* 43 (2009) 4143-4150.
- [48] X. Zhang, L. Zhang, *Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 18198-18206.
- [49] F. Dong, Y. Sun, M. Fu, W. K. Ho, S. C. Lee, Z. Wu, *Langmuir* 28 (2012) 766-773.
- [50] Z. Ai, W. Ho, S. Lee, *Applied Surface Science* 263 (2012) 266-272.
- [51] G. Li, D. Zhang, J. C. Yu, *Chemistry of Materials* 20 (2008) 3983-3992.
- [52] Z. Ai, L. Zhang, S. Lee, *Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 18594-18600.
- [53] E. Luévano-Hipólito, A. Martínez-de la Cruz, Q. L. Yu, H. J. H. Brouwers, *Ceramics International* 40 (2014) 12123-12128.

- [54] T. H. Le, Q. D. Truong, T. Kimura, H. Li, C. Guo, S. Yin, T. Sato, Y. C. Ling, *Solid State Sciences* 15 (2013) 29-35.
- [55] Z. Ai, L. Zhang, S. Lee, W. Ho, *Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 20896-20902.
- [56] S. Ge, L. Zhang, *Environmental Science and Technology* 45 (2011) 3027-3033.
- [57] P. Zhang, X. Liu, S. Yin, T. Sato, *Applied Catalysis B: Environmental* 93 (2010) 299-303.
- [58] H. P. Boehm, *Advances in Catalysis* 16 (1966) 179-274.
- [59] J. M. Herrmann, *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 461-468.
- [60] J. M. Herrmann, *Catalysis Today* 53 (1999) 115-129.
- [61] A. O. Ibhadon, P. Fitzpatrick, *Catalysts* 3 (2013) 189-218.
- [62] J. Z. Bloh, A. Folli, D. E. Macphee, *RCS Advances* 4 (2014) 45726-45734.
- [63] Indicadores de la industria minerometalúrgica, Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI) 2014.
- [64] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, *Progress in Solid State Chemistry* 32 (2004) 33-177.
- [65] A. Navrotsky, J. C. Jamieson, O. J. Kleppa, *Science* 158 (1967) 388-389.
- [66] Z. Zhang, J. F. Banfield, *Journal of Materials Chemistry* 8 (1998) 2073-2076.
- [67] R. Riedel, *Handbook of Ceramics Hard Materials* 1 (2004).
- [68] E. Sogaard, *Chemistry of Advanced Environmental Purification Processes of Water: Fundamentals and Applications* 1 (2014).

- [69] J. M. Coronado, F. Fresno, M. D. Hernández, R. Portela, Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications (2013) 86-88.
- [70] G. Li, C. P. Richter, R. L. Milot, L. Cai, C. A. Schmuttenmaer, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, V. S. Batista, Dalton Transactions 45 (2009) 10078-100085.
- [71] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. tao, A. Kramer, E. Sutter, M. Batzill, Scientific Reports 4 (2013) 1-8.
- [72] M. Xu, Y. Gao, E. M. Moreno, M. Kunst, M. Muhler, Y. Wang, H. Idriss, C. Wöll, Physical Review Letters 106 (2011) 138302-138306.
- [73] M. E. Manríquez, T. López, R. Gomez, M. Picquart, J. G. Hernández-Cortez, Journal of Non-Crystalline Solids 345 y 346 (2004) 643-646.
- [74] F. Sayilkan, M. Asiltürk, H. Sayilkan, Y. Önal, M. Akarsu, E. Arpaç, Turkish Journal of Chemistry 29 (2005) 697-706.
- [75] W. L. Pérez, P. Castro Diango, J. M. Coronell, J. A. Rodríguez, Revista Colombiana de Física 43 (2011) 162-165.
- [76] H. E. Unalan, P. Hiralal, N. Rupesinghe, S. Dalal, W. I. Milne, G. A. J. Amaratunga, Nanotechnology 19 (2008) 1-5.
- [77] F. Shi, Nanotechnology and Nanomaterials 11 (2011) 225-262.
- [78] E. G. Ríos, Compuestos Iónicos, Química (1985) 73-120.
- [79] A. J. Reddy, M. K. Kokila, H. Nagabhushana, J. L. Rao, C. Shivakumara, B. M. Nagabhushana, R. P. Chakradhar, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 81 (2011) 53-58.
- [80] H. Morkoç, Ü. Özgür, Zinc oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology (2009).

- [81] A. K. Radzimska, T. Jesionowsky, *Materials* 7 (2014) 2833-2881.
- [82] W. L. McCabe, J. L. Smith, *Operaciones básicas de ingeniería química* 1 (1981).
- [83] S. K. Chatterjee, *X-ray diffraction: Its theory and applications* 1 (2010).
- [84] A. Escobedo Morales, E. Sánchez Mora, U. Pal, *Revista Mexicana de Física* 53 (2007) 18-22.
- [85] H. E. Avery, D. J. Shaw, *Cálculos superiores en Química Física* 1 (1974).
- [86] Ö. Kesmez, E. Burunkaya, N. Kiraz, H. Erdem, M. Asiltürk, E. Arpa, *Journal of Non-Crystalline Solids* 357 (2011) 3130-3135.
- [87] K. Chang S., S. E. Pratsinis, *Journal of Colloid and Interface Science* 231 (2000) 289-298.
- [88] K. C. Song, S. E. Pratsinis, *Journal of Colloid and Interface Science* 231 (2000) 289-298.
- [89] L. L. Hench, J. K. West, *Chemical Reviews* 90 (1990) 33-72.
- [90] M. C. Hidalgo, M. Aguilar, M. Maicu, J. A. Navío, G. Colón, *Catalysis Today* 129 (2007) 50-58.
- [91] S. Valencia, J. M. Marín, G. Restrepo, *The Open Materials Science Journal* 4 (2010) 9-14.
- [92] M. A. Santana-Aranda, M. Morán-Pineda, J. Hernández, S. Castillo, *Superficies y Vacío* 18 (2005) 46-49.
- [93] H. H. Kung, E. I. Ko, *The Chemical Engineering Journal* 64 (1996) 203-214.
- [94] J. Zhang, L. Qian, L. Yang, X. Tao, K. Su, H. Wang, J. Xi, Z. Ji, *Applied Surface Science* 311 (2014) 521-528.
- [95] X. Ma, Y. Dai, M. Guo, B. Huang, *Langmuir* 29 (2013) 13647-13654.

- [96] M. Hunger, G. Hüsken, H. J. H. Brouwers, *Cement and Concrete Research* 40 (2010) 313-320.
- [97] N. Bengtsson, M. Castellote, *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 13 (2010) 313-349.
- [96] L. Yang, Z. Liu, J. Shi, H. Hu, W. Shangguan, *Catalysis Today* 126 (2007) 359-368.
- [98] Y. Ku, C. Ma, Y. Shen, *Applied Catalysis B: Environmental* 34 (2001) 181-190.
- [99] G. E. Imoberdorf, H. A. Irazoqui, A. E. Cassano, O. M. Alfano, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44 (2005) 6075-6085.
- [100] N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 1028-1035.
- [101] H. Dylla, M. M. Hassan, L. J. Thibodeaux, *Transportation Research Board Annual Meeting* 93 (2014) 1-17.
- [102] J. Lyu, L. Zhu, *Catalysis Today* 225 (2014) 24-33.
- [103] C. Ma, Y. Ku, Y. Chou, F. Jeng, *The Journal of Environmental Management* 18 (2008) 363-369.
- [104] S. Brosillon, L. Lhomme, C. Vallet, A. Bouzaza, D. Wolbert, *Applied Catalysis B: Environmental* 78 (2008) 232-241.
- [105] P. Zhang, J. Liu, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 167 (2004) 87-94.
- [106] C. S. Turchi, R. Rabago, A. Jassal, *Technology Transfer Report* (1995).
- [107] L. Armelao, M. Fabrizio, S. Gialanella, F. Zordan, *Thin Solid Films* 394 (2001) 90-96.

- [108] H. Bahadur, A. K. Srivastava, R. K. Sharma, S. Chandra, *Nanoscale Research Letters* 2 (2007) 469-475.
- [109] L. Cademartiri, G. A. Ozin, *Philosophical Transactions of The Royal Society A* 368 (2010) 4229-4248.
- [110] X. Peng, J. Wickham, A. P. Alivisatos, *Journal of the American Chemical Society* 120 (1998) 5343-5344.
- [111] A. McLaren, T. Valdes-Solis, G. Li, S. Ch. Tsang, *Journal of the American Chemical Society* 131 (2009) 12540-12541.
- [112] J. B. Condon, *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption*, Elsevier, Amsterdam (2006) 11-13.
- [113] C. Pacholski, A. Kornowski, H. Weller, *Angewandte Chemie International Edition* 41 (2002) 1188-1191.
- [114] G. R. Li, G. L. Pan, T. Y. Yan, X. P. Gao, H. Y. Zhu, *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 11859-11864.
- [115] K. D. Shepherd, M. G. Walsh, *Soil Science Society* 66 (2002) 988-998.
- [116] M. Y. Z. Myint, N. S. Kumar, G. L. Hornyak, J. Dutta, *Applied Surface Science* 264 (2013) 344-348.
- [117] R. Sun, A. Nakajima, A. Fijishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *The Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001) 1984-1990.
- [118] Fraunhofer Photocatalysis Alliance (2009).
- [119] *Photocatalysts: Technologies and Global Market*, BCC Research (2010).
- [120] M. Barbesta, D. Schaffer, *Concrete International* 1 (2009) 31-33.
- [121] C. Águia, J. Angelo, L. M. Madeira, A. Mendes, *Polymer Degradation and Stability* 96 (2011) 898-906.

[122] QUV, Cámara de envejecimiento acelerado. <http://www.q-lab.com/es-es/products/quv-weathering-tester/quv>.

[123] Dimensiones mínimas de vivienda de acuerdo a disposiciones y reglamentos oficiales (2006).

# ÍNDICE DE FIGURAS

1.1.	Fuentes antropogénicas de emisiones de óxidos de nitrógeno.	9
1.2.	Los fotones azules son absorbidos por el gas NO <sub>2</sub> , provocando una coloración rojiza o marrón en la atmósfera.	14
1.3.	Columna vertical de densidad de NO <sub>2</sub> en la troposfera en Diciembre de 2014.	15
1.4.	Indicadores de concentraciones de NO <sub>2</sub> en la ciudad de México: a. por año y b. por mes.	16
1.5.	Concentraciones de NO <sub>2</sub> por zona en el área metropolitana de la ciudad de Monterrey durante 2013.	17
1.6.	Métodos para la eliminación de gases NO <sub>x</sub> .	19
1.7.	Esquema ilustrativo de los procesos que experimenta una partícula de sólido semiconductor tras ser irradiado con una energía igual o superior a su banda de energía prohibida (E <sub>g</sub> ).	21
1.8.	Estructura cristalina de los polimorfos de TiO <sub>2</sub> : a. rutilo, b. anatasa y c. brookita.	31
1.9.	Estructura cristalina de los polimorfos de ZnO: a. wurtzita, b. blenda de zinc y c. NaCl.	35
2.1.	Diagrama esquemático del sistema de purificación de aire por eliminación de NO <sub>x</sub> mediante fotocátalisis heterogénea. 1. Tanque de gas NO, 2. Tanque de aire, 3. Válvulas, 4. Medidor de flujo volumétrico, 5. Humidificador, 6. Sensor de temperatura y humedad relativa, 7. Reactor fotocatalítico, 8. Fuente de iluminación, 9. Sistema de medición de NO <sub>x</sub> , 10. Adquisición de datos y 11. Ventilación.	43
2.2.	Perfil parabólico laminar que desarrolla el fluido dentro del reactor fotocatalítico.	45

2.3.	Isometría del reactor diseñado para los experimentos de fotocatalisis.	46
2.4.	Representación esquemática del reactor fotocatalítico: a, b. Vista lateral y c. Vista área. Medidas en cm.	47
2.5.	Espectro de emisión de la lámpara fluorescente utilizada como fuente de radiación UV, h=10 cm.	48
2.6.	Espectro de emisión de la lámpara fluorescente y espectro solar.	50
2.7.	Medidor de flujo volumétrico utilizado en el reactor fotocatalítico.	53
2.8.	Programa desarrollado para la adquisición de datos del analizador de gases utilizando el software Labview.	55
2.9.	Aplicación del fotocatalizador en el substrato de vidrio para los experimentos de fotooxidación de gases NO <sub>x</sub> .	56
2.10.	Secuencia de los cambios en la concentración de óxido nítrico durante un experimento típico.	57
2.11.	Esquema experimental de la síntesis de TiO <sub>2</sub> mediante el método sol-gel.	62
2.12.	Esquema experimental de la síntesis de ZnO mediante el método sol-gel.	65
3.1.	Difractogramas de TiO <sub>2</sub> sintetizado mediante el método sol-gel bajo las condiciones experimentales descritas en la Tabla 1.2.	75
3.2.	Espectros de absorción de TiO <sub>2</sub> sintetizado por sol-gel bajo distintas condiciones experimentales y espectro de emisión de la fuente de radiación UV.	76
3.3.	Espectros de reflectancia de muestras de TiO <sub>2</sub> transformados con la función de Kubelka-Munk en función de la energía del fotón.	78
3.4.	Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> de muestras de TiO <sub>2</sub> obtenidas bajo diferentes condiciones experimentales (● adsorción, o desorción).	81
3.5.	Imágenes representativas SEM de las muestras sintetizadas de TiO <sub>2</sub> por el método sol-gel bajo distintas condiciones	84

	experimentales.	
3.6.	Distribución de tamaño de partícula de las muestras de TiO <sub>2</sub> sintetizadas mediante diferentes condiciones experimentales por el método sol-gel.	87
3.7.	Comparación entre el tamaño de cristalito y partícula calculados mediante diferentes metodologías.	90
3.8.	Imágenes TEM de muestras representativas de TiO <sub>2</sub> sintetizadas por el método sol-gel: a. E-16, b. E-27, c. E-18 y d. E-23.	91
3.9.	Imágenes HRTEM de muestras representativas de TiO <sub>2</sub> sintetizadas por el método sol-gel: a-b. E-16, c-d. E-27, e-f. E-18, y g-h. E-23.	93
3.10.	Conversión de NO (%) utilizando 50 mg de TiO <sub>2</sub> como fotocatalizador después de 2 h de irradiación UV (Q= 1 L·min <sup>-1</sup> , I=0.39 W·m <sup>-2</sup> ).	96
3.11.	Evolución de la conversión de NO (%) utilizando las muestras 16 y 23 como fotocatalizador (Q= 1 L·min <sup>-1</sup> , I=0.39 W·m <sup>-2</sup> ).	97
3.12.	Diagrama de Pareto de la influencia de las variables experimentales de síntesis en las propiedades fisicoquímicas de las muestras de TiO <sub>2</sub> , $\alpha=0.05$ .	100
3.13.	Diagrama de Pareto de la influencia de las variables experimentales de síntesis en la conversión de NO utilizando TiO <sub>2</sub> como fotocatalizador, $\alpha=0.05$ .	101
3.14.	a. Efecto de diversas variables de síntesis (medias ajustadas) y b. efecto de la temperatura de síntesis en la conversión de NO utilizando TiO <sub>2</sub> como fotocatalizador.	102
3.15.	Conversión de NO utilizando TiO <sub>2</sub> como fotocatalizador preparado bajo diversas condiciones experimentales y cálculo de acuerdo a modelo.	105
3.16.	Conversión de NO utilizando diferentes masas de los óxidos: a. TiO <sub>2</sub> E-16 y b. TiO <sub>2</sub> P25. (Q= 1 L·min <sup>-1</sup> , I=0.39 W·m <sup>-2</sup> ).	106
3.17.	Evolución de la conversión de NO al utilizar TiO <sub>2</sub> E16 como	110

	fotocatalizador bajo diferentes caudales: a. 0.5 L·min <sup>-1</sup> y b. 1 L·min <sup>-1</sup> . (I=0.39 W·m <sup>-2</sup> ).	
3.18.	Regresión lineal de los datos de los experimentos de la Tabla 3.3.	111
3.19.	Distribución de la irradiancia dentro del reactor fotocatalítico al utilizar: a. 1, b. 2, c.3, d. 6, e. 9 lámparas y f. superficie de irradiancia al utilizar 9 lámparas.	113
3.20.	Efecto de la irradiancia UVA sobre la constante de reacción (Q= 1 L·min <sup>-1</sup> ).	114
3.21.	Efecto de la irradiancia UV sobre la constante de adsorción, K <sub>d</sub> .	117
3.22.	Conversión de NO en función del tiempo de irradiación en presencia de a. <0.4 ppm de H <sub>2</sub> O y b. 70% Hr. (Q= 1 L·min <sup>-1</sup> , I=0.39 W·m <sup>-2</sup> ).	119
3.23.	Conversión de NO en función del tiempo de irradiación en presencia de a: <0.4 ppm H <sub>2</sub> O y b. 70% Hr. (Q= 1 L·min <sup>-1</sup> , I=0.8 W·m <sup>-2</sup> ).	122
3.24.	Masa acumulada de productos de reacción (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) al utilizar TiO <sub>2</sub> E-16 como fotocatalizador. (I=0.39W·m <sup>-2</sup> , Q=1 L·min <sup>-1</sup> , C <sub>f</sub> =1 ppm, Hr<0.4 ppm).	124
3.25.	Masa acumulada de productos de reacción (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ) bajo diferentes condiciones operativas: a. 0.55 W·m <sup>-2</sup> , b. 0.8 W·m <sup>-2</sup> y c. 70% Hr. (Q=1 L·min <sup>-1</sup> , C <sub>f</sub> =1 ppm).	125
3.26.	Esquema del proceso de eliminación de gases NO <sub>x</sub> en presencia de TiO <sub>2</sub> bajo radiación UV.	127
4.1.	Difractogramas de ZnO sintetizado mediante el método sol-gel bajo las condiciones experimentales descritas en la Tabla 1.3.	130
4.2.	Espectros de absorción de ZnO sintetizado por el método sol-gel y espectro de emisión obtenido de la fuente de radiación UVA.	132
4.3.	Espectros de reflectancia difusa de muestras de ZnO transformados con la función de Kubelka-Munk en función de la energía del fotón.	133

4.4.	Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> de las muestras sintetizadas de ZnO.	135
4.5.	Imágenes de SEM de las muestras de ZnO sintetizadas bajo diferentes condiciones experimentales por el método sol-gel.	136
4.6.	Distribución de tamaño de partícula de las muestras de ZnO sintetizadas por sol-gel.	138
4.7.	Imágenes TEM de muestras representativas de ZnO sintetizadas por el método sol-gel: a-b. E-5 y b-c.E-9.	141
4.8.	Imágenes HRTEM de muestras representativas de ZnO sintetizadas por el método sol-gel: a-b.E-5 y c-d. E-9.	142
4.9.	Conversión de NO (%) bajo irradiación UV utilizando como fotocatalizador ZnO preparado bajo distintas condiciones experimentales (m=50 mg, Q= 1 L·min <sup>-1</sup> , I=0.39 W·m <sup>-2</sup> ).	144
4.10.	Evolución de la conversión de NO utilizando las muestras E-5 y E-9 de ZnO como fotocatalizador (m=50 mg, Q= 1 L·min <sup>-1</sup> , I=0.39 W·m <sup>-2</sup> ).	145
4.11.	Diagrama de Pareto de: a. tamaño de cristalito y b. área superficial de ZnO, $\alpha=0.1$ .	147
4.12.	Grados de conversión de NO calculados por modelo y obtenidos experimentalmente utilizando ZnO como fotocatalizador obtenido bajo diversas condiciones de síntesis.	149
4.13.	Conversión de NO utilizando ZnO como fotocatalizador con diferente morfología.	150
4.14.	Conversión de NO utilizando diferentes masas de: a. ZnO E-9 y b. ZnO-Com (Q= 1 L·min <sup>-1</sup> , I=0.39 W·m <sup>-2</sup> ).	152
4.15.	Evolución del grado de conversión de NO al utilizar ZnO E-9 como fotocatalizador bajo diferentes caudales: a. Q=0.5 L·min <sup>-1</sup> y b. Q=1 L·min <sup>-1</sup> . (I=0.39 W·m <sup>-2</sup> ).	153
4.16.	Regresión lineal de los datos experimentales de la Tabla 4.3.	155
4.17.	Efecto de la irradiancia UVA sobre la constante de adsorción, K <sub>d</sub> en la reacción de fotooxidación de NO.	159

4.18.	Efecto de la humedad relativa en la conversión de NO utilizando ZnO E-9 como fotocatalizador. a. <0.4 ppm H <sub>2</sub> O y b. 70% Hr. (Q= 1 L·min <sup>-1</sup> , I=0.39 W·m <sup>-2</sup> ).	160
4.19.	Conversión de NO en función del tiempo de irradiación en presencia de a. <0.4 ppm H <sub>2</sub> O y b. 70% Hr. (Q= 1 L·min <sup>-1</sup> , I=0.8 W·m <sup>-2</sup> ).	163
4.20.	Masa acumulada de productos de reacción al utilizar la muestra ZnO E-9 lavada (Q=1 L·min <sup>-1</sup> , I=0.39 W·m <sup>-2</sup> , 1 ppm de NO y <0.4 ppm H <sub>2</sub> O).	165
5.1.	Mercado global de productos fotocatalíticos en el periodo 2007-2014 [119].	168
5.2.	Fachada con propiedades fotocatalíticas del hospital Manuel Gea González en la ciudad de México.	169
5.3.	Impermeabilizante acrílico a. Comercial y b. iNOxE16.	174
5.4.	Espectro solar y espectro de emisión de lámpara fluorescente UVA de 340 nm utilizada en la cámara de envejecimiento acelerado [122].	175
5.5.	Espectro de reflectancia difusa de la película iNOxE16 envejecida a diferentes tiempos.	177
5.6.	Imágenes SEM de la película iNOxE16.	178
5.7.	Análisis EDS de diferentes zonas en la película iNOxE16.	179
5.8.	Imágenes SEM de la película iNOxE16 envejecida 288 h.	181
5.9.	Análisis EDS de película iNOxE16 envejecida 288 h.	183
5.10.	Imágenes SEM de la película iNOxE16 envejecida 384 h.	184
5.11.	Análisis EDS de película iNOxE16 envejecida 384 h.	186
5.12.	a. Parte real y b. parte imaginaria del módulo elástico complejo de la película iNOxE16 envejecida a 0 y 384 h.	189
5.13.	Tan (δ) versus Temperatura para la película iNOxE16 envejecida a 0 y 384 h.	190
5.14.	Conversión de NO utilizando la película comercial e iNOxE16 envejecidas 144 h. (Q= 1 L·min <sup>-1</sup> , I=0.8 W·m <sup>-2</sup> , Hr=70%).	191

- 5.15. Conversión de NO utilizando la película iNOxE16 envejecida a 193  
192 y 240 h ( $Q= 1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $I=0.8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ,  $Hr=70\%$ ).
- 5.16. Conversión de NO utilizando la película iNOxE16 envejecida a 194  
288 y 384 h ( $Q= 1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $I=0.8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ ,  $Hr=70\%$ ).
- 5.17. Esquema ilustrativo del proceso de purificación de aire mediante 195  
eliminación de  $\text{NO}_x$  por medio de la película impermeabilizante  
iNOxE16.

# ÍNDICE DE TABLAS

1.1.	Composición química de aire no contaminado.	5
1.2.	Contaminantes criterio definidos por la EPA y OMS	7
1.3.	Propiedades físicas de compuestos formados por combinación de N <sub>2</sub> y O <sub>2</sub> .	8
1.4.	Signos y síntomas del efecto de gases NO <sub>x</sub> sobre la salud.	11
1.5.	Eliminación de gases NO <sub>x</sub> mediante su foto-oxidación.	23
1.6.	Datos cristalográficos de los polimorfos más comunes de TiO <sub>2</sub> .	32
1.7.	Datos cristalográficos de ZnO [79, 80].	36
2.1.	Especificaciones del analizador de gases NO <sub>x</sub> (CLD 88p).	52
2.2.	Diseño de experimentos de las condiciones de síntesis de TiO <sub>2</sub> mediante el método sol-gel.	63
2.3.	Diseño de experimentos de las condiciones de síntesis de ZnO mediante el método sol-gel.	66
3.1.	Propiedades físicas de TiO <sub>2</sub> preparado mediante diferentes condiciones experimentales por el método sol-gel.	79
3.2.	Propiedades físicas y químicas de TiO <sub>2</sub> .	107
3.3.	Experimentos de oxidación de NO bajo diferentes condiciones experimentales utilizando TiO <sub>2</sub> E-16 como fotocatalizador.	109
3.4.	Experimentos de oxidación de NO utilizando TiO <sub>2</sub> E-16 como fotocatalizador con distintos valores de irradiancia.	115
3.5.	Experimentos de oxidación de NO bajo diferentes valores de %Hr.	120
3.6.	Experimentos de oxidación de NO bajo diferentes condiciones.	126
4.1.	Propiedades físicas de ZnO preparado mediante diferentes condiciones experimentales por el método sol-gel.	131

4.2. Propiedades físicas y químicas de ZnO.	152
4.3. Experimentos de fotooxidación de NO bajo diferentes condiciones experimentales utilizando ZnO E-9 como fotocatalizador.	154
4.4. Experimentos de oxidación de NO utilizando ZnO E-9 como fotocatalizador.	156
4.5. Experimentos de fotooxidación de NO bajo diferentes valores de humedad.	161
4.6. Experimentos de oxidación de NO bajo diferentes condiciones.	166
5.1. Productos fotocatalíticos comerciales.	169
5.2. Etapas del ciclo de envejecimiento acelerado para las películas de impermeabilizante.	175

## Apéndice A.

### A.1. Producción científica

La producción científica generada a partir de los resultados obtenidos en la presente investigación se muestra en la Tabla A1.

**Tabla A1. Producción científica generada en la presente investigación.**

<b>Publicaciones</b>
1. E. Luévano-Hipólito, A. Martínez-de la Cruz, Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers, Photocatalytic removal of nitric oxide by $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ prepared by co-precipitation method, <i>Applied Catalysis A: General</i> 468 (2013) 322-326.
2. E. Luévano-Hipólito, A. Martínez-de la Cruz, E. López-Cuellar, Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers, Synthesis, characterization and photocatalytic activity of $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ for NO removal under UV and visible light irradiation, <i>Materials Chemistry and Physics</i> 148 (2014) 208-213.
3. E. Luévano-Hipólito, A. Martínez-de la Cruz, Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers, Precipitation synthesis of $\text{WO}_3$ for $\text{NO}_x$ removal using PEG as template, <i>Ceramics International</i> 40 (2014) 12123-12128.
<b>Publicaciones en proceso de revisión</b>
1. E. Luévano-Hipólito, A. Martínez-de la Cruz, E. López-Cuellar, Sol-gel synthesis and photocatalytic performance of ZnO toward oxidation reaction of NO, (2015) <i>En revisión</i> .
2. E. Luévano-Hipólito, A. Martínez-de la Cruz, E. López-Cuellar, Effect of precursor and base concentration on the physicochemical and photocatalytic properties of ZnO photocatalyst by the sol-gel method, (2015) <i>En revisión</i> .
<b>Patentes</b>
1. E. Luévano-Hipólito, A. Martínez-de la Cruz, V. M. López Gallegos, H. Garza del Bosque, Preparación de óxido de titanio anatasa con propiedades fotocatalíticas y su uso en la eliminación de $\text{NO}_x$ , Número de solicitud Mx/a/2015/001100

2. E. Luévano-Hipólito, A. Martínez-de la Cruz, V. M. López Gallegos, H. Garza del Bosque, Impermeabilizante con actividad fotocatalítica para el abatimiento de contaminantes atmosféricos y su método de preparación, Número de solicitud Mx/a/2015/001102

### Congresos

1. E. Luévano-Hipólito, A. Martínez-de la Cruz, Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers, Photocatalytic removal of  $\text{NO}_x$  using semiconductor oxides, 8th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis (SPEA8), Thessaloniki, Greece (2014).
2. E. Luévano-Hipólito, A. Martínez-de la Cruz, Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers, Photocatalytic removal of nitric oxide by  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  prepared by co-precipitation method, XXII International Materials Research Congress (IMRC), Cancún, México (2013).
3. E. Luévano-Hipólito, A. Martínez-de la Cruz, Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers, Photocatalytic removal of nitric oxide by  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ , 7o Congress of Environmental Application of Advanced Oxidation Technologies (7o EPOA) & 1o Iberoamerican Congress of Advanced Oxidation Technologies (1o CIPOA), Recife Brasil (2013).
4. E. Luévano-Hipólito, A. Martínez-de la Cruz, V.M. López-Gallegos, H. Garza-del Bosque, Photocatalytic Activity of Commercial  $\text{TiO}_2$  Oxides in the Oxidation Reaction of Nitric Oxide, TechConnect World Innovation Conference & Expo, Washington, USA (2015).
5. E. Luévano-Hipólito, A. Martínez-de la Cruz, E. López-Cuéllar, Photocatalytic activity of  $\text{ZnO}$  in the oxidation reaction of nitric oxide, International Conference on Advances in Functional Materials, NY, USA (2015).

## A.2. Artículos de investigación publicados

Applied Catalysis A: General 468 (2013) 322–326



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Catalysis A: General

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/apcata](http://www.elsevier.com/locate/apcata)Photocatalytic removal of nitric oxide by  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  prepared by co-precipitation methodE. Luévano-Hipólito<sup>a</sup>, A. Martínez-de la Cruz<sup>a,\*</sup>, Q.L. Yu<sup>b</sup>, H.J.H. Brouwers<sup>b</sup><sup>a</sup> CIDIIT, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León, Ciudad Universitaria, C.P. 66451 San Nicolás de los Garza, N.L., Mexico<sup>b</sup> Department of the Built Environment, Eindhoven University of Technology, PO Box 513, 5600 MB Eindhoven, The Netherlands

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 17 May 2013

Received in revised form 30 August 2013

Accepted 9 September 2013

Available online 18 September 2013

## Keywords:

Heterogeneous photocatalysis

Bismuth molybdates

 $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  $\text{NO}_x$ 

## ABSTRACT

$\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  oxide was prepared by co-precipitation method at 250 °C. The successful formation of the oxide was determined by X-ray powder diffraction (XRD) and its physical properties were studied using scanning electron microscopy (SEM), diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and adsorption-desorption  $\text{N}_2$  isotherms (BET).  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  sample was composed of agglomerates of primary particles with faces and edges well defined. The oxide exhibited excellent performance for the removal of nitric oxide (NO) from air, reaching a percentage remove of 88.9% in steady state under UVA light irradiation. The synergistic effect between  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  and  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  phases was also investigated for this reaction. The results indicated that  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  is less active than  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  for the photocatalytic removal of NO under same experimental conditions.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Within  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $\text{MoO}_3$  binary system,  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ,  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ , and  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  phases have been recognized as efficient catalysts for the oxidation of propylene to acrolein [1] and for the conversion reaction of 1-butene to butadiene and 2-butene [2]. Bismuth molybdates have also found applications as ionic conductors [3], optics [4], acoustic-optical [5], photoconductors [6] and gas sensors [7]. In recent years, the photocatalytic activity of bismuth molybdates has been tested for several chemical reactions in aqueous media under UV and Visible light irradiation [8–10].

Among these bismuth molybdates,  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  oxide has a deficient oxygen fluorite structure with Mo in  $\text{MoO}_4$  tetrahedra and vacancies every three Bi sites [11,12]. These vacancies are in an ordered arrangement at room temperature within the infinite Bi channels and with three different Mo sites, each of which is coordinated by five O atoms. The Bi and Mo are concentrated in parallel layer to (1 0 1) plane that intersect the lattice parameter,  $b$  at approximately 1/8, 3/8, 5/8 and 7/8 (Fig. 1). Previous studies have shown that the lay of Bi and Mo sites in the same plane seems to be important for redox features of Mo and Bi sites, i.e. some electrons can transfer between them during reactions [14].

Previously, we have investigated the photocatalytic activity of  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  oxide prepared by different methods for the

degradation of rhodamine B molecules in aqueous solution under visible light irradiation [11,15]. To the best of our knowledge no study has been reported on the photocatalytic removal of  $\text{NO}_x$  using  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  as photocatalyst. However, the isostructural tungstate phase of  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , with chemical formula  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  was reported for NO removal under visible and solar light irradiation [16]. In the current work, the photocatalytic activity of  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  oxide was tested under UVA irradiation for NO removal from air under different experimental conditions. The synergistic effect between  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  and  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  was also investigated.

## 2. Experimental

2.1. Synthesis of  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ 

$\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  oxide was synthesized by co-precipitation method following a procedure previously reported [15]. The synthesis route implies the preparation of two aqueous solutions of inorganic salts. In the first one,  $1.33 \times 10^{-2}$  mole of  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99%) were dissolved under continuous stirring in 100 mL of  $\text{HNO}_3$  (10% v/v). In the second one,  $2.86 \times 10^{-3}$  mole of  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99%) were dissolved under continuous stirring in 100 mL of 2 M  $\text{NH}_4\text{OH}$  solution. The  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  solution was added dropwise into  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  solution with vigorous stirring and the pH of the solution was adjusted to 9 by using  $\text{NH}_4\text{OH}$ . The resulting yellow suspension was maintained at 100 °C to promote the evaporation of the solvent. The yellow powder obtained was heated at 250 °C for 24 h to obtain the polycrystalline powders of

\* Corresponding author. Tel.: +52 81 83 29 40 20, fax: +52 81 83 32 09 04.  
E-mail address: [azaal70@yahoo.com.mx](mailto:azaal70@yahoo.com.mx) (A.M.-d.l. Cruz).

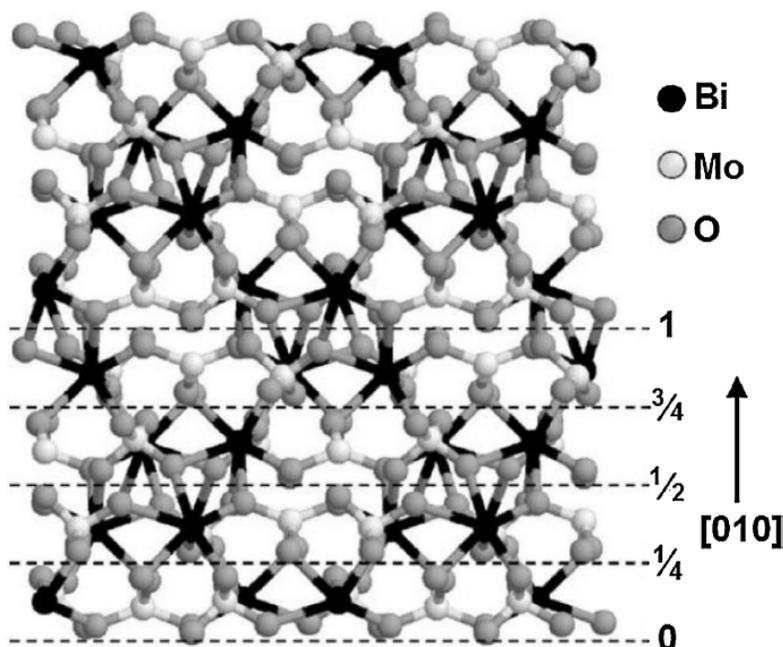


Fig. 1. Layers of  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  viewed along (100) [13].

$\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . Then, the sample was washed with distilled water for several times and dried at  $100^\circ\text{C}$ , which hereafter will be labeled as COP250. For comparative purposes,  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  oxide was also synthesized by melting stoichiometric amounts of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Aldrich, 99%) and  $\text{MoO}_3$  (Aldrich, 99%) at  $700^\circ\text{C}$  for 24 h (MELT700) [17]. After cooling the formed crystals were ground into powder. In the same way,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  was prepared by co-precipitation method at  $450^\circ\text{C}$  following a procedure described in a previous work [8]. It should be noted that for the synthesis of  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  and  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  by co-precipitation method, the lowest temperature was chosen in which the oxides were obtained in pure form.

## 2.2. Characterization

The structural characterization of  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  oxide was carried out by X-ray powder diffraction using a Bruker D8 Advance diffractometer with a  $\text{Cu } K_\alpha$  radiation (40 kV, 30 mA), a typical run was made with a  $0.05^\circ$  step size and a dwell time of 0.5 s. The morphology of the synthesized oxide was analyzed by scanning electron microscopy using a FEI Nova NanoSEM 200 with an accelerating voltage of 30 kV. The UV–Vis diffuse reflectance absorption spectra of the samples were obtained using a UV–Vis spectrophotometer Perkin–Elmer Lambda 35 equipped with an integrating sphere. The BET surface area measurements were carried out by adsorption–desorption  $\text{N}_2$  isotherms by means of a Bel–Japan Minisorp II surface area and pore size analyzer. The isotherms were evaluated at  $-196^\circ\text{C}$  after a pretreatment of the samples at  $150^\circ\text{C}$  for 24 h.

## 2.3. Photocatalytic experiments

The photocatalytic oxidation of nitric oxide was carried out in a laboratory test set-up designed according to standard ISO 22197-1:2007 (Fig. 2). The experimental setup consisted of a planar reactor

cell ( $20 \times 10 \times 3$  cm), an UVA light source, a chemiluminescent  $\text{NO}_x$  analyzer, and a gas supply. The samples for photocatalytic oxidation tests were prepared by coating an aqueous suspension of the oxide on glass substrate with an area of  $20 \times 10$  cm. The photocatalyst was applied on the glass substrate by brush coating using colloidal silica as binder. The weight ratio in the suspension was 0.1:0.1:0.8 for the photocatalyst, colloidal silica and water, respectively. The coated substrate was then exposed at  $100^\circ\text{C}$  in a ventilated oven to remove water from suspension. The mass of the photocatalyst used for each experiment was fixed at 0.4 g.  $\text{NO}$  gas was used as target pollutant, and consisted of 50 ppm  $\text{NO}$  stabilized in  $\text{N}_2$ . The final  $\text{NO}$  concentration was diluted to 500 ppb using air which was composed of 20.5 vol% of  $\text{O}_2$  and 79.5 vol% of  $\text{N}_2$ . The flow rate of gas throughout the reactor was  $1 \text{ L min}^{-1}$  and the residence time was 3.6 s. The temperature and relative humidity of the reactor were controlled at  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  and 50%, respectively. Two additional experiments were done modifying the relative humidity at 30 and 70% to study its effect in  $\text{NO}$  photooxidation process. Three lamps of UVA (Philips) were used as light source with an irradiance of  $10 \text{ W m}^{-2}$ . The  $\text{NO}_x$  concentration was analyzed using a chemiluminescent  $\text{NO}_x$  analyzer (HORIBA 370) with a sampling rate of  $0.8 \text{ L min}^{-1}$ . A more detailed information about the test set-up and experimental procedure can be found elsewhere [18–20].

## 3. Results and discussion

### 3.1. Characterization

The XRD patterns of  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  oxide prepared by melting oxides (MELT700) and co-precipitation method (COP250) are shown in Fig. 3. All diffraction lines in both XRD patterns can be indexed on the basis of  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  structure according to the JCPDS card No. 21-0103. Additional diffraction lines due to the impurities were not detected.

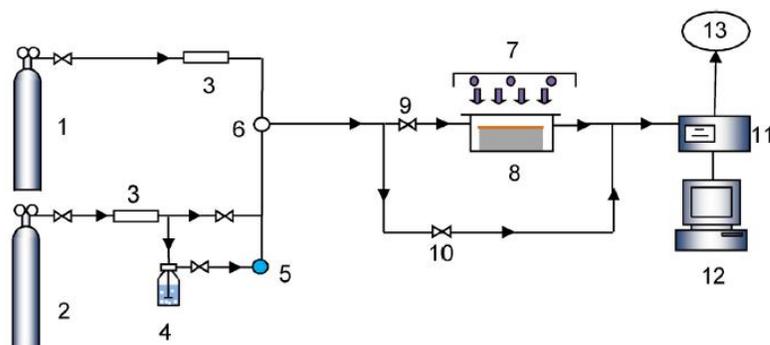


Fig. 2. Schematic diagram of the photocatalytic degradation set-up. (1) NO gas supply; (2) synthetic air; (3) mass controller meter; (4) humidifier; (5) humidity controller; (6) temperature and relative humidity sensor; (7) light source; (8) reactor; (9) valve; (10) valve; (11) NO<sub>x</sub> analyzer; (12) computer; (13) vent.

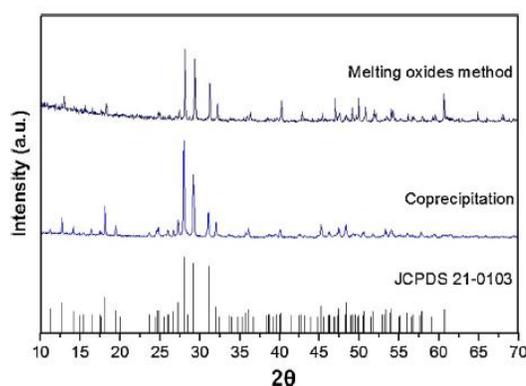


Fig. 3. XRD patterns of the Bi<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub> samples prepared by co-precipitation at 250 °C and by melting oxides at 700 °C.

Some selected SEM images of Bi<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub> samples are shown in Fig. 4. For comparative purposes, the morphology of MELT700 is shown in Fig. 4(a). In this sample, irregular agglomerates were observed with about 100 μm in size due to that it was obtained from a melting medium. The sample COP250, see Fig. 4(b), is formed of agglomerates of primary particles with faces and edges well defined. Also, it can be seen that the presence of holes formed possibly due to the evolution of NH<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O gases during the thermal treatment (Fig. 4(c)).

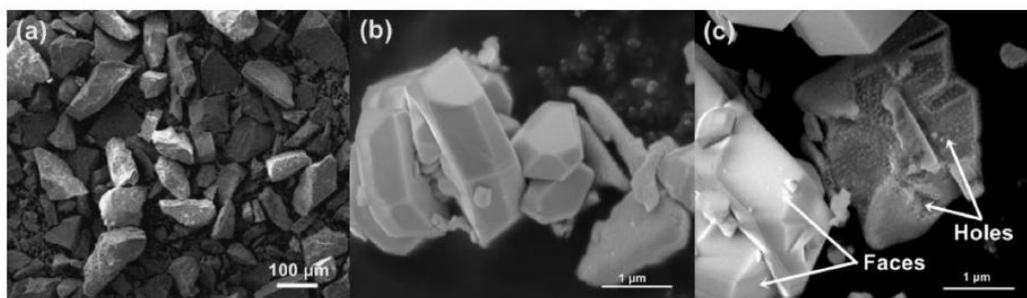


Fig. 4. SEM images of the Bi<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub> samples prepared by (a) melting oxides at 700 °C and (b) and (c) co-precipitation at 250 °C.

Table 1  
Properties and kinetic data of Bi<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub> samples prepared by different methods.

Sample	<i>E<sub>g</sub></i> (eV)	BET surface area	
		(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	<i>k'</i> (min <sup>-1</sup> )
Bi <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>12</sub> Melting oxides (MELT700)	2.73	0.2	0.07
Co-precipitation (COP250)	2.70	8.8	0.63
Bi <sub>2</sub> Mo <sub>6</sub> Co-precipitation (COP450 °C) [17]	2.44	2.3	0.10

The BET analysis revealed a specific surface area of 8.8 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> for COP250 and 0.2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> for MELT700. The smaller surface area obtained by melting oxides method can be associated with the high temperature of reaction used that promotes a sintering process. According to the classification of adsorption isotherms, the profile of the adsorption–desorption curves for both samples corresponding with the type II isotherm, indicating a non porous material with a high energy of adsorption [21]. Diffuse reflectance of samples was analyzed by UV–vis spectroscopy. The band gap energy, *E<sub>g</sub>*, obtained were 2.73 and 2.70 eV for MELT700 and COP250, respectively (see Table 1). These values are within a typical range of 2.45–2.82 eV reported by Bi<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub> prepared by different methods at different temperatures [15].

### 3.2. Photocatalytic activity

Photocatalytic activity of Bi<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub> oxide supported on glass was investigated for NO removal at ambient conditions, i.e. *T* = 20 ± 1 °C, *RH* = 50 ± 1%, and an inlet NO concentration of 500 ppb. Fig. 5 shows NO conversion (%) at different irradiation times for the samples COP250 and MELT700. Under UVA light irradiation, NO

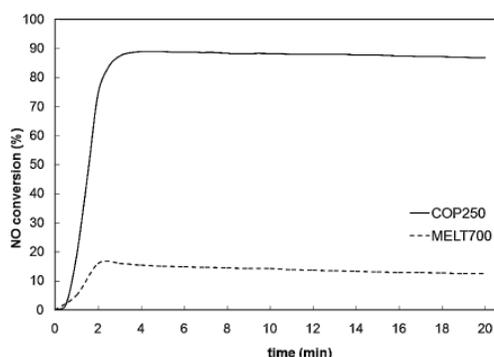


Fig. 5. NO conversion (%) using  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  oxide prepared by different methods as photocatalyst. (UVA,  $\tau_R=3.6$  s,  $Q=1$  L  $\text{min}^{-1}$ ,  $E=10$  W  $\text{m}^{-2}$ ).

removal quickly reached a steady state of 88.9% within 4 min in the presence of  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  (COP250), whereas NO removal using the sample MELT700 only reached 16%. The above results reveal a much higher photocatalytic activity of the sample prepared by co-precipitation method due to its preparation method at low temperature which leads to a material with higher surface area, and low particle size compared to the reference method. The results are summarized in Table 1.

In Fig. 6, the changes in NO,  $\text{NO}_2$  and  $\text{NO}_x$  concentration during their photocatalytic conversion using COP250 as photocatalyst are shown. After the adsorption-desorption equilibrium of the gases on the photocatalyst surface was reached, the lamp was turned on, and the NO concentration dropped rapidly and reached a steady state in 4 min. According with the results, an increase in the  $\text{NO}_2$  concentration was observed which could be explained by the oxidation of NO to  $\text{NO}_2$  on the photocatalyst surface. The total  $\text{NO}_x$  concentration, which is the sum of NO and  $\text{NO}_2$  concentrations was also decreased. The  $\text{NO}_2$  generated was 37% of the NO removed and the remained (63%) possibly was oxidized into nitrite and nitrate ions ( $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ ) and were fixed on the surface of the photocatalyst as was reported in previous papers [22–24].

Additional experiments were done in order to investigate the effect of relative humidity on the photocatalytic oxidation efficiency, and the results are shown in Fig. 7. When the relative humidity was increased from 30% to 50%, NO removal (%) was

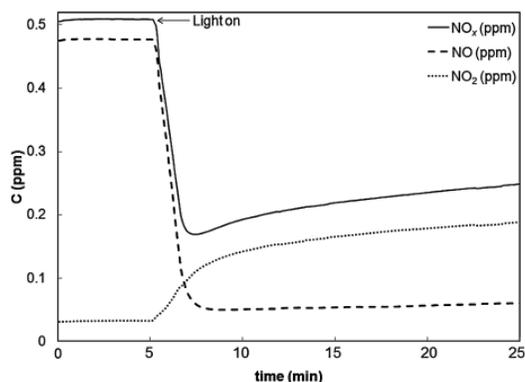


Fig. 6. Evolution of the NO,  $\text{NO}_2$  and  $\text{NO}_x$  concentration during the course of their photocatalytic conversion. (UVA,  $\tau_R=3.6$  s,  $Q=1$  L  $\text{min}^{-1}$ ,  $E=10$  W  $\text{m}^{-2}$ ).

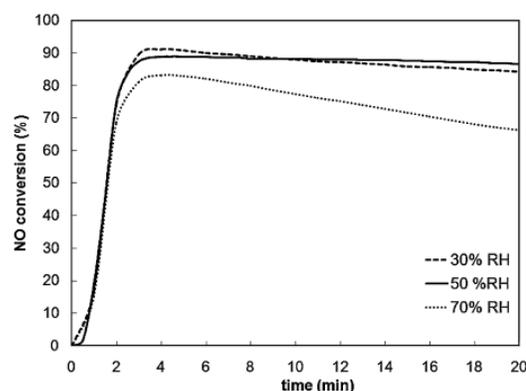


Fig. 7. NO conversion (%) using  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  as photocatalyst with different relative humidities. (UVA,  $\tau_R=3.6$  s,  $Q=1$  L  $\text{min}^{-1}$ ,  $E=10$  W  $\text{m}^{-2}$ ).

almost the same. However, at high relative humidity (70%) NO removal (%) decreased rapidly possibly due to the competition for adsorption sites of the  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  surface between nitric oxide and water.

In literature, there are some studies about the synergistic effect of the  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  and  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  as catalysts in the oxidative dehydrogenation of  $\text{C}_4$  raffinate-3 [25] and the partial oxidation of propylene to acrolein [26]. In the later work, the authors proposed a remote control mechanism, in which oxygen species formed on the  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  surface migrate onto the surface of  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  to create active sites. In an attempt to investigate the synergistic effect of these photocatalysts on NO removal capacity, a mixture consisting of  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  and  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  was prepared by a mechanical mixing method (50/50 wt%), and applied as photocatalyst for the NO removal under UVA light irradiation. The mechanical mixture was simply ground to prepare the mixed photocatalyst. Unlike previous works in catalysis field,  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  showed higher photocatalytic activity than  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  and the synergetic catalytic effect was not observed, as can be seen in Fig. 8. This result can be associated with the difference in the number of absorbed photons because of the larger surface area of  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ . This can contribute to make  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  more able to absorb NO molecules to react with hydroxyl radicals generated in the photocatalytic process and thus transform the nitric oxide to nitric dioxide and then to nitric acid to form nitrate ion [27]. According to the literature, bismuth

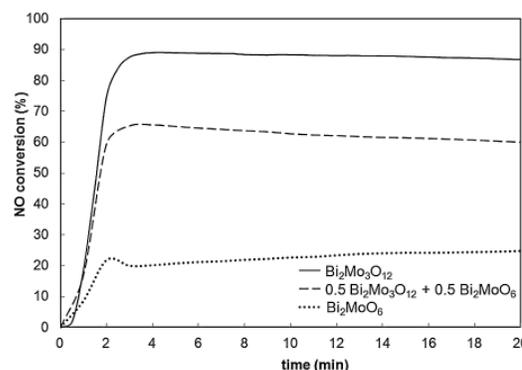


Fig. 8. NO conversion (%) of  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , and its mixture as a function of time. (UVA,  $\tau_R=3.6$  s,  $Q=1$  L  $\text{min}^{-1}$ ,  $E=10$  W  $\text{m}^{-2}$ ).

molybdates are not active for H<sub>2</sub> generation from an aqueous methanol solution possibly due to their conduction bands levels are not more negative than the potential needed for water reduction to form H<sub>2</sub> [28]. However, bismuth molybdates are active for O<sub>2</sub> generation from an aqueous silver nitrate solution. Therefore, the oxidation of NO using Bi<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub> as photocatalyst can be explained by a mechanism that involves direct reaction between the photo-generated electrons and oxygen molecules to form superoxide ion and consequently to form hydroxyl radicals.

On the basis of these results, Bi<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub> oxide prepared by a simple co-precipitation method at low temperature can be considered as efficient photocatalyst to remove nitric oxide from air.

#### 4. Conclusions

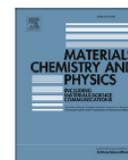
Bi<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub> oxide was prepared by co-precipitation method at low temperature (250 °C) and at high temperature (700 °C) by melting oxides method. The resulting oxides consisted of particles with different morphologies and physical properties such as surface area and particle size. The oxides prepared by these methods were used as photocatalysts in the photocatalytic removal of NO from air at ambient conditions. The oxide prepared by co-precipitation showed higher efficiency in NO removal than the oxide prepared by the melting oxides method reaching 88.9% of NO conversion in steady state under UVA light irradiation. The efficiency of the photocatalytic reaction was adversely affected as the relative humidity went higher than 50% due to the competition in the adsorption sites on the Bi<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub> surface between nitric oxide and water molecules. The synergistic effect of Bi<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub> and Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> was also investigated in this reaction. The results showed that the synergistic effect was not observed and the Bi<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub> exhibited higher photocatalytic efficiency than the Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> due to its higher surface area and its abundant adsorption sites for NO adsorption.

#### Acknowledgments

We wish to thank to the CONACYT its invaluable support through the project 167018.

#### References

- [1] D. He, W. Ueda, Y. Moro-Oka, *Catal. Lett.* 12 (1992) 35–44.
- [2] A. Bhakoo, G.C. Bond, R.D. Rees, B. Sauerhammer, A.O. Taylor, *I. York, Catal. Lett.* 57 (1999) 55–60.
- [3] R.N. Vannier, F. Abraham, G. Nowogrocki, G. Mairesse, *J. Solid State Chem.* 142 (1999) 294–304.
- [4] V. Marinova, M. Veleva, *Opt. Mater.* 19 (2002) 329–333.
- [5] D.K. Biegelsen, T. Chen, J.C. Zesch, *J. Appl. Phys.* 46 (1975) 941–942.
- [6] T. Sekiya, A. Tsuzuki, Y. Torti, *Mater. Res. Bull.* 21 (1985) 601–608.
- [7] N. Hykaway, W.M. Sears, R.F. Frindt, S.R. Morrison, *Sens. Actuators, B* 15 (1988) 105–118.
- [8] A. Martínez-de la Cruz, S. Obregón, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 320 (2010) 85–91.
- [9] H. Li, K. Li, H. Wang, *Mater. Chem. Phys.* 116 (2009) 134–142.
- [10] L. Zhang, T. Xu, X. Zhao, Y. Zhu, *Appl. Catal., B* 98 (2010) 138–146.
- [11] A. Martínez-de la Cruz, S.M.G.M. Villarreal, L.M. Torres-Martínez, E.L. Cuéllar, U.O. Méndez, *Mater. Chem. Phys.* 112 (2008) 679–685.
- [12] A.F.D. van den Elzen, G.D. Rieck, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* 29 (1973) 2433–2436.
- [13] S.V. Yanina, R.L. Smith, *J. Catal.* 213 (2003) 151–162.
- [14] T. Ono, K. Utsumi, M. Kataoka, Y. Tanaka, F. Noguchi, *Catal. Today* 91 (2004) 181–184.
- [15] A. Martínez-de la Cruz, S. Obregón, *Solid State Sci.* 11 (2009) 829–835.
- [16] Y. Huang, Z. Ai, W. Ho, M. Chen, S. Lee, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 6342–6349.
- [17] M. Malys, G. Fafilek, C. Pirovano, R.N. Vannier, *Solid State Ionics* 176 (2005) 1733–1769.
- [18] Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers, *Appl. Catal., B* 92 (2009) 454–461.
- [19] G. Hüsken, M. Hunger, H.J.H. Brouwers, *Build. Environ.* 44 (2009) 2463–2474.
- [20] M.M. Ballari, M. Hunger, G. Hüsken, H.J.H. Brouwers, *Appl. Catal., B* 95 (2010) 245–254.
- [21] J.B. Condon, *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption*, Elsevier, Amsterdam, 2006, pp. 11–13.
- [22] J.C. Jung, H. Lee, H. Kim, Y. Chung, T.J. Kim, S.J. Lee, S. Oh, Y.S. Kim, I.K. Song, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 271 (2007) 261–265.
- [23] T. Ibusuki, K. Takeuchi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 88 (1994) 93–102.
- [24] T. Martínez, A. Bertron, E. Ringot, G. Escadeillas, *Build. Environ.* 46 (2011) 1808–1816.
- [25] T. Sano, N. Negishi, K. Koike, K. Takeuchi, S. Matsuzawa, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 380–384.
- [26] Z. Bing, S. Pei, S. Shishan, G. Xiexian, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 86 (1990) 3145–3150.
- [27] M.M. Ballari, Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers, *Catal. Today* 161 (2011) 175–180.
- [28] Y. Shimodaira, H. Kato, H. Kobayashi, A. Kudo, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 17790–17797.



## Synthesis, characterization and photocatalytic activity of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> for NO removal under UV and visible light irradiation



E. Luévano-Hipólito<sup>a</sup>, A. Martínez-de la Cruz<sup>a,\*</sup>, E. López-Cuellar<sup>a</sup>, Q.L. Yu<sup>b</sup>,  
H.J.H. Brouwers<sup>b</sup>

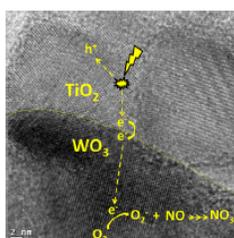
<sup>a</sup> CIDIT, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León, Ciudad Universitaria, C.P. 66451 San Nicolás de los Garza, N.L., México

<sup>b</sup> Department of the Built Environment, Eindhoven University of Technology, P.O. Box 513, 5600 MB Eindhoven, The Netherlands

### HIGHLIGHTS

- WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> prepared in simple way show high photocatalytic activity for NO removal.
- The concrete was the best substrate to the performance of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> with UV radiation.
- The glass was the best substrate to the performance of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> with visible radiation.

### GRAPHICAL ABSTRACT



### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 9 July 2013

Received in revised form

19 July 2014

Accepted 22 July 2014

Available online 15 August 2014

#### Keywords:

Oxides

Precipitation

Powder diffraction

Heterostructures

### ABSTRACT

Samples with different proportions WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> were prepared by co-precipitation method followed by a heat treatment. The samples were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), diffuse reflectance spectroscopy (DRS), and adsorption–desorption N<sub>2</sub> isotherms (BET). The photocatalytic properties of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> samples were evaluated in the photo-oxidation reaction of nitric oxide (NO) under UV and visible light irradiation. The highest photocatalytic activity was observed in the WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> sample with a composition of 80% mole of TiO<sub>2</sub>. Among the different substrates used for supporting the photocatalyst, the best results were reached over concrete and glass when it was exposed to UV and visible light irradiation, respectively. In overall, the photocatalytic efficiency of the synthesized materials was higher under UV than visible light irradiation.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>, NO + NO<sub>2</sub>) emitted from stationary and mobile sources are the origin of various health and environmental

problems, such as irritated eyes, headache, pulmonary emphysema, acid rain, acidification of aquatic systems, ozone depletion, and photochemical smog [1]. Due to high NO<sub>x</sub> concentration usually observed along highways, efficient techniques for NO<sub>x</sub> removal from the ambient environment are required. For this purpose, heterogeneous photocatalysis is a clean and non energy intensive technology to eliminate pollutants from the air [2–5].

When a semiconductor oxide is irradiated with an appropriate electromagnetic radiation, it is possible to induce a charge

\* Corresponding author. Tel: +52 (81) 83 29 40 20; fax: +52 (81) 83 32 09 04.  
E-mail addresses: [azael.martinezdl@uanl.edu.mx](mailto:azael.martinezdl@uanl.edu.mx), [azael170@yahoo.com.mx](mailto:azael170@yahoo.com.mx) (A. Martínez-de la Cruz).

separation in the semiconductor that produces free electrons ( $e^-$ ) and holes ( $h^+$ ) in its conduction (CB) and valence (CV) bands, respectively. If the charge pair is not recombined, both species can migrate separately to the semiconductor surface and then participate in oxidation ( $h^+$ ) or reduction ( $e^-$ ) reactions with chemical pollutants adsorbed on the surface of the semiconductor. Titanium dioxide ( $TiO_2$ ) is one of the most important semiconductor photocatalysts used for such applications, owing to its chemical stability, cheapness, non toxicity, and structural stability [6,7]. However,  $TiO_2$  has two main disadvantages. The first one is its wide energy band gap (3.2 eV for the anatase and 3.0 eV for the rutile) which limits the use of visible radiation from the solar spectrum. The second disadvantage is the rapid recombination of the photo-generated electrons and holes [8]. In this sense, several authors proposed different methods to avoid the electron–hole recombination and therefore enhance the efficiency of the photocatalytic process [9–11]. Among these methods, the combination of  $TiO_2$  with other narrow band gap semiconductors provides an effective way to extend the lifetime of the photogenerated pair, leading to an increase in the efficiency of the photocatalyst.

Recently some novel photocatalysts based on heterostructures have been developed. For example, coupling  $TiO_2$  with binary and ternary oxides such as  $InVO_4$ ,  $BiVO_4$ ,  $FeVO_4$ ,  $Ag_3VO_4$  [12],  $Bi_2O_3$  [13],  $Bi_2MoO_6$  [14] and  $WO_3$  [15–17] have been reported. In the present work, the coupling of  $WO_3$  ( $E_g = 2.6$  eV) with  $TiO_2$  ( $E_g = 3.2$  eV) will be tested as photocatalyst in the NO photooxidation reaction. In addition, the influence of the nature of substrate, relative humidity and gas concentration on the photo-oxidation reaction performance will be investigated.

## 2. Experimental

### 2.1. Synthesis of $WO_3/TiO_2$ samples

All chemicals reagents were analytical grade and were used without further purification. Commercial  $TiO_2$ , AEROXIDE® P25 (80%anatase–20%rutile composition, specific surface area  $50\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ) was chosen as the reference photocatalyst.  $WO_3/TiO_2$  samples were prepared using a coupling method. In a typical procedure, stoichiometric amounts of  $TiO_2$  to get different molar percentages in  $(1-x)WO_3/xTiO_2$  ( $x = 5\%$ , 15%, 50%, 70%, 80%, and 87%) were dispersed under continuous stirring in 100 mL of  $HNO_3$  (10% v/v). Then 0.00107 mol of ammonium tungstate hydrate ( $H_4N_{10}O_{42}W_{12} \cdot H_2O$ ) (Aldrich, 99%) were added into the corresponding  $TiO_2$  dispersion. The resulting suspension in each case was maintained under vigorous stirring for 1 h. Afterward, the suspension was put in repose for 1 day at room temperature

( $20\text{ }^\circ\text{C} \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ ). The aqueous solution was removed and the precipitate was dried at  $100\text{ }^\circ\text{C}$  in a hot plate for 1 day. The precipitate obtained for each composition was heated at  $500\text{ }^\circ\text{C}$  for 24 h in order to promote the formation of  $WO_3/TiO_2$  samples with different molar percentages. The heat treatment was accompanied from the release of gases such as  $NH_3$  and  $H_2O$  which come from by-products of reaction and from tungsten precursor decomposition. These samples will be identified hereafter as WTi5, WTi15, WTi50, WTi70, WTi80, and WTi87 where the number denotes the molar percentage of  $TiO_2$  in the sample. For comparative purposes,  $WO_3$  oxide was obtained by the same experimental procedure but without the addition of  $TiO_2$ .

### 2.2. Characterization

The structural characterization of  $WO_3/TiO_2$  samples was carried out by X-ray powder diffraction using a D8 Advance diffractometer with  $Cu\ K_\alpha$  radiation. Diffraction experiments were performed with a step size of  $0.05^\circ$  and a dwell time of 0.5 s. The morphology and particle size of the samples were analyzed by scanning electron microscopy (FEI Nova NanoSEM 200 with an accelerating voltage of 30 kV) and by transmission electron microscopy (JEOL 2010 instrument with an accelerating voltage of 200 kV), respectively. For SEM image analysis, 50 particles were used to estimate the particle size. The UV–Vis diffuse reflectance absorption spectra of the samples were obtained by using an UV–Vis spectrophotometer Perkin–Elmer Lambda 35 equipped with an integrating sphere. The BET surface area measurements were carried out by adsorption–desorption  $N_2$  isotherms by means of a Bel–Japan Minisorp II surface area and pore size analyzer. The isotherms were evaluated at  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  after a pretreatment of the samples at  $150\text{ }^\circ\text{C}$  for 24 h.

### 2.3. Photocatalytic experiments

The photocatalytic activity of  $WO_3/TiO_2$  samples was evaluated by the removal of nitric oxide from air under UV and visible light irradiation. The photocatalytic experiments were carried out in a laboratory test set-up designed according with the standard ISO 22197-1:2007 as shown in Fig. 1 [18]. The experimental setup consisted of a planar reactor cell, an UV or visible light source, a chemiluminescent  $NO_x$  analyzer, and a gas supply. Table 1 shows the main characteristics, dimensions and operating conditions of the system employed in the photocatalytic experiments. Three different building materials were selected as substrates of the photocatalysts tested: glass, concrete and wallpaper. The photocatalyst (0.4 g) was coated on the substrate in an area of  $200\text{ cm}^2$

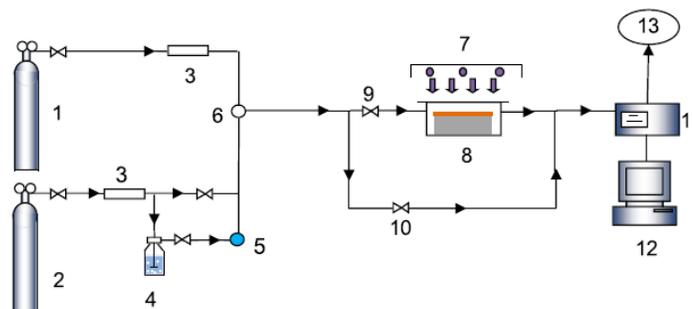


Fig. 1. Schematic diagram of the photocatalytic degradation set-up: 1. NO gas supply; 2. Synthetic air; 3. Mass controller meter; 4. Humidifier; 5. Humidity controller; 6. Temperature and relative humidity sensor; 7. Light source; 8. Reactor; 9–10. Valve; 11.  $NO_x$  analyzer; 12. Computer; 13. Vent.

**Table 1**  
Experimental set-up main characteristics and operating conditions.

Description	Operating conditions
<b>Reactor</b>	
Length (cm)	20
Width (cm)	10
Height (cm)	0.3
Volume (cm <sup>3</sup> )	60
<b>Substrate</b>	
Length (cm)	20
Width (cm)	10
<b>Light source</b>	
Emission wavelength UV (nm)	300–400
Emission wavelength Vis (nm)	400–700
Flow rate (L min <sup>-1</sup> )	1
Irradiance flux (W m <sup>-2</sup> )	10
Relative humidity (%)	10–70
NO inlet concentration (ppm)	0.5–1

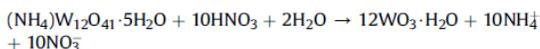
using colloidal silica as a binder. The coated materials were pre-treated at 100 °C in a ventilated oven to remove the free water from the suspension. Once the reactor was closed, the gas supply was started and the lamps were turned on in order to stabilize the radiation. After a short period (10 min), the adsorption–desorption equilibrium between gases and photocatalyst was achieved and the photocatalytic reaction was started. The NO<sub>x</sub> concentration was continuously measured by a chemiluminescence NO<sub>x</sub> analyzer (HORIBA APNA-370) with a sampling rate of 0.8 L min<sup>-1</sup>. More detailed information about the test set-up and experimental procedure can be found elsewhere [19–21].

### 3. Results and discussion

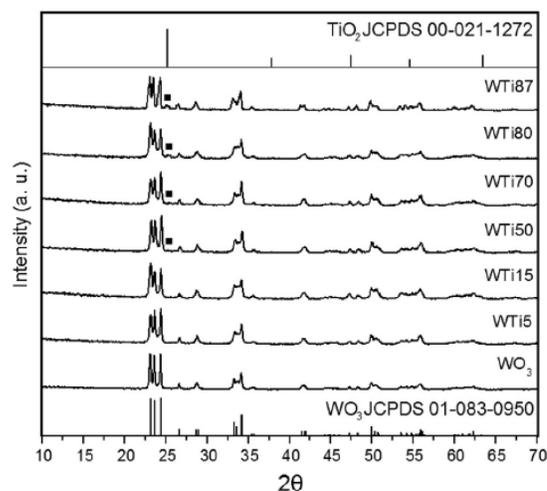
#### 3.1. Characterization

WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> samples were prepared by an aqueous method that involves the co-precipitation of chemical species containing Ti and W. The concentration of residual Ti ions in the solution removed from precipitates was analyzed by atomic absorption spectroscopy in order to determine an approximate final composition of TiO<sub>2</sub> in the samples. For all samples prepared, the analysis revealed a Ti ion concentration in solution less than 0.06 mg L<sup>-1</sup> which represents, in general, a value near to 0.02% of the initial Ti added. On the basis of these results, it is possible to conclude that almost the total Ti added remained in the precipitate.

The nature of precipitate was not determined, because the material obtained was amorphous to XRD. In this point, the precipitate contains a mixture of phases coming from the TiO<sub>2</sub> dispersion and the paratungstate solution. The co-precipitation of both metal ions was carried out by different process. In the first case, when TiO<sub>2</sub> was dispersed in HNO<sub>3</sub>, a semi-stable suspension was formed with the help of a continuous stirring. When the mechanical stirring was suppressed, a slow precipitation of TiO<sub>2</sub> took place. Due to this mechanical process, the size of particle decreases, producing an amorphous material. By the other hand, ammonium paratungstate was dissolved in acidic medium. Previous works have reported the behavior of the tungstate salt in aqueous media in presence of HNO<sub>3</sub> [22] and its precipitation, as is described by the follow equation:



where the tungsten oxide hydrate is separated from solution by precipitation after keeping the solution at rest for a day. According with the XRD, WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O was also amorphous. Then, the precipitate



**Fig. 2.** XRD patterns of the WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> samples with different mole ratios of TiO<sub>2</sub>. (■) TiO<sub>2</sub> anatase.

was formed by a contribution of TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O amorphous materials, which required an additional thermal treatment (500 °C) to crystallize.

Fig. 2 shows the XRD patterns of samples with different WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> mole ratios. All diffraction lines were indexed with the monoclinic structure of WO<sub>3</sub> according to the JCPDS Card No. 01-083-0950, while diffraction lines of TiO<sub>2</sub> corresponding to anatase (JCPDS Card No. 00-021-1272) were observed only in samples WTi50, WTi70, WTi80 and WTi87. On the contrary, when the mole ratio of TiO<sub>2</sub> was low (5 and 15%), diffraction lines corresponding with TiO<sub>2</sub> were absent possibly due to the high dispersion of TiO<sub>2</sub> and its low concentration in these samples. Additional XRD experiments were performed in slower conditions (0.02 s of step size with 1.5 s of dwell time) in order to detect the presence of diffraction lines of TiO<sub>2</sub> in samples with low concentration of this oxide (5 and 15%). Nevertheless the results were similar, and TiO<sub>2</sub> diffraction lines were not detected, as is showed in the supplementary figure. In addition, shift of the main diffraction lines of WO<sub>3</sub> was not observed after incorporating TiO<sub>2</sub>, suggesting that the TiO<sub>2</sub> is located outside of the crystal structure of WO<sub>3</sub>, without formation of solution solid between both phases.

The morphology of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> samples with different TiO<sub>2</sub> mole ratios was examined by SEM. In general, as is shown in Fig. 3, TiO<sub>2</sub> particles were deposited on the surface of WO<sub>3</sub> (Fig. 3h). An elemental analysis by EDX revealed the identity of the TiO<sub>2</sub> particles dispersed on the WO<sub>3</sub> surface. As is shown in Fig. 3a, WO<sub>3</sub> in pure form is composed of particles with flake shape, but without the spherical aggregates on its surface associated with the presence of TiO<sub>2</sub> in the other samples. According to the images, TiO<sub>2</sub> particles appear gradually on the WO<sub>3</sub> surface as increasing its concentration in the WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> samples (Fig. 3b–h). Regardless of the TiO<sub>2</sub> mole ratio, flake-like particles were observed in all samples, which was consistent with the XRD results, indicating that TiO<sub>2</sub> is not incorporated in WO<sub>3</sub> structure. Table 2 shows the particle size of WO<sub>3</sub> estimated by SEM image analysis. With the increase of the TiO<sub>2</sub> mole ratio until 80%, the average particle size decreased from 320 to 180 nm. Nevertheless, at 87% some large particles of WO<sub>3</sub> were found, resulting in an increase of the particle size of the sample (see Fig. 3g).

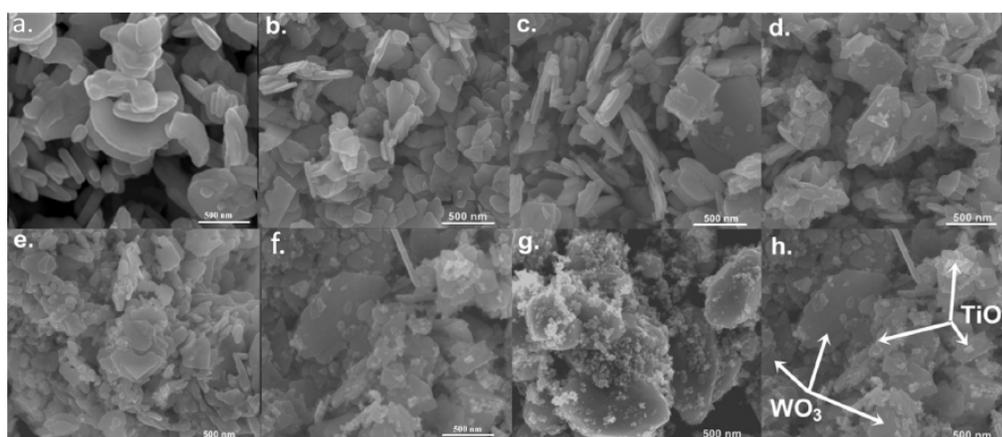


Fig. 3. SEM images of the as-prepared samples. a. 0% b. 5%, c. 15%, d. 50%, e. 70%, f. 80%, g. 87% TiO<sub>2</sub> mole and h. identification of WO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> particles in samples.

The micro-structure of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> samples was analyzed by TEM and HRTEM. A typical TEM image at low magnification (Fig. 4a and b) of the sample WTi80 shows a flake-like morphology of the main phase with TiO<sub>2</sub> nanoparticles deposited on its surface, consistent with the SEM results. Further observation of the prepared sample by HRTEM (Fig. 4c) revealed the interface of the anatase structure of TiO<sub>2</sub> and monoclinic WO<sub>3</sub>. Fig. 4c shows two types of clear lattice fringes. One set of fringes spacing is  $d = 0.352$  nm, corresponding to the (101) crystallographic plane of anatase structure of TiO<sub>2</sub>. Another set of fringes is  $d = 0.364$  nm which corresponds to the (002) crystallographic plane of the monoclinic WO<sub>3</sub>. In spite of the thermal treatment at 500 °C, the interface between WO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> particles was observed. This result suggests a heterojunction formed from these two oxides, which can be beneficial for improving the photocatalytic activity.

The BET surface areas of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> samples are shown in Table 2. Specific surface areas of the pure oxides are 2.9 and 50 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> for WO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>, respectively. When the TiO<sub>2</sub> mole ratio was increased, a slight increase in the surface area of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> samples was observed from WTi5 to WTi50, and remained almost constant until WTi87. The UV–Vis diffuse-reflectance spectra of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> samples showed that pure WO<sub>3</sub> oxide has an absorption edge of 485 nm with an estimated energy band gap of 2.5 eV, which is consistent with the literature [23,24]. As can be noticed in Table 2, WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> samples present similar energy band gaps values to WO<sub>3</sub>. These values were ranging between 2.5 and 2.6 eV which corresponds with the typical value of WO<sub>3</sub>. The absorption edge for the WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> samples indicated that TiO<sub>2</sub> can be activated in the visible region by combination with WO<sub>3</sub>.

Table 2  
Physical properties of the as-prepared samples with different TiO<sub>2</sub> mole ratio.

Sample	%mol TiO <sub>2</sub>	Surface area BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Band gap (eV)	Particle size (nm)
WO <sub>3</sub>	0	2.9	2.6	320
WTi5	5	5.5	2.5	320
WTi15	15	9.7	2.6	275
WTi50	50	12.3	2.6	270
WTi70	70	12.4	2.5	250
WTi80	80	13.3	2.6	180
WTi87	87	12.8	2.5	530

### 3.2. Photocatalytic activity

#### 3.2.1. Effect of TiO<sub>2</sub> mole ratio on NO<sub>x</sub> conversion

The photocatalytic activity of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> samples with different TiO<sub>2</sub> mole ratios was evaluated by the removal of nitric oxide (NO) in gas phase under both UV and visible light irradiation. Fig. 5 shows the NO conversion (%) as a function of TiO<sub>2</sub> mole ratio supported over glass. Compared with WO<sub>3</sub> pure, the WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> samples showed higher photocatalytic activity towards the NO conversion under both UV and visible light irradiation. However, at low TiO<sub>2</sub> mole ratio (5%) the NO conversion was only 30% and 8% compared with observed for higher TiO<sub>2</sub> mole ratios (>80%) under UV and visible light irradiation, respectively. These results indicate that the introduction of TiO<sub>2</sub> on the WO<sub>3</sub> surface enhances the photocatalytic activity of WO<sub>3</sub>, possibly by promoting the separation of photogenerated electrons and holes, as a result of the heterostructure formation. The samples WTi70 and WTi80 exhibited the highest NO conversion under UV and visible light irradiation, respectively. At the highest TiO<sub>2</sub> mole ratio (WTi87), the large particle size observed could have a negative effect on the photocatalytic process. For this sample, there could be a high concentration of recombination charge centers in the travel followed by holes and electrons from its generation point to the photocatalyst surface. In the latter process, the photogenerated electrons and holes will recombine, decreasing the photocatalytic activity.

#### 3.2.2. Effect of substrate on NO<sub>x</sub> conversion

Different substrates typically used as building materials such as concrete, glass and wallpaper were chosen to investigate the effect of substrate on NO conversion. As is shown in Fig. 6, when WTi80 was used as photocatalyst, the highest NO conversion was reached when concrete and glass were used as substrates under UV and visible light irradiation, respectively. Less satisfactory results were obtained for the wallpaper sample, where only 36% (UV) and 6% (Vis) of NO was removed. As can be seen from Fig. 6, when concrete was used as substrate under UV light irradiation, NO<sub>2</sub> was not observed as a product of the reaction, suggesting that NO was fully oxidized to NO<sub>3</sub> [25,26]. These generated nitrate ions are deposited on concrete surface but due to its high surface area, the deactivation of the photocatalyst was not observed. In the case of wallpaper, with the lowest NO conversion, <2% of the NO removed was oxidized to NO<sub>2</sub> under both UV and Visible light irradiation.

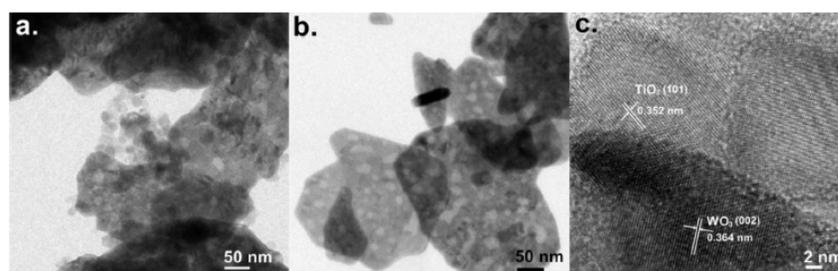


Fig. 4. TEM and HRTEM images of  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  sample: a, b, TEM and c, HRTEM image.

Assuming a complete oxidation from NO to  $\text{NO}_3^-$  ion, deposition of nitrate ions over the surface of wallpaper could occupy the adsorptive sites and prevent the contact between the NO molecules and  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  surface, leading to the deactivation of the photocatalyst. Finally, when glass was used as substrate the  $\text{NO}_2$  formation was around 20% of the NO removed. The photocatalyst deactivation under both UV and Visible light irradiation as reported in the literature for similar materials and experimental conditions [27,28]. The NO conversion (%) using different substrates under UV irradiation increased in the following order: Concrete > Glass > Wallpaper, and with visible light irradiation it follows the order: Glass > Concrete > Wallpaper.

### 3.2.3. Effect of relative humidity on $\text{NO}_x$ conversion

The effect of relative humidity on the photocatalytic removal of NO is observed in Fig. 7. The experiments were carried out with the sample WTi80 supported over concrete under UV light irradiation. The results show a high NO removal from air with the different samples used as photocatalyst. In fact, NO conversion (%) was almost constant and decreased only slightly with increasing the relative humidity from 10 to 70%. These data revealed that the degradation of NO to  $\text{NO}_2$  is not conditioned by the presence of water vapor in the air. Nevertheless, in this range of relative humidity, final  $\text{NO}_2$  concentration showed important differences in

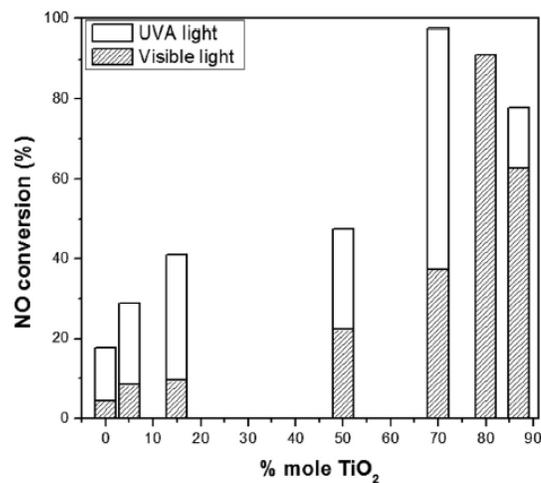


Fig. 5. NO conversion (%) as a function of  $\text{TiO}_2$  mole ratio using  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  heterostructures as photocatalysts supported over glass under UV and Visible light irradiation. ( $\tau_R = 3.6$  s,  $\text{HR} = 50\%$ ,  $E = 10$   $\text{W m}^{-2}$ , 1% of error in measurements).

relation with the relative humidity, i.e., 0, 11, 23, and 26% for 10, 30, 50, and 70% of RH. This situation can be associated with the different rates of reactions for  $\text{NO}_2$  formation and  $\text{NO}_2$  degradation in each sample by the presence of humidity. The formation of  $\text{NO}_2$  seems not be affected by the humidity level (assuming a direct reaction from NO to  $\text{NO}_2$ ), but humidity level can be the factor that rules the rate conversion of  $\text{NO}_2$  to  $\text{NO}_3^-$  ions. An analysis of  $\text{NO}_x$  seems to confirm this point. As can be seen in Fig. 7, the optimal value of relative humidity is 10%. At this value, the highest  $\text{NO}_x$  conversion was reached and  $\text{NO}_2$  gas as intermediate product was not observed as product of the photocatalytic reaction. From this result is possible to conclude that under these experimental conditions, 94% of  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) was oxidized into  $\text{NO}_3^-$  as the final product. The decrease in the photocatalytic efficiency as the relative humidity increases from 10 to 70% can be explained by the competition of adsorption sites of the  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  surface between  $\text{NO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  molecules.

### 3.2.4. Effect of inlet NO concentration on $\text{NO}_x$ conversion

Additional experiments were done in order to investigate the effect of inlet NO concentration in the  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) conversion using the sample WTi80 supported over concrete at 10% RH under UV light irradiation. Fig. 8 shows that NO conversion remains constant (94%) as inlet concentration increases from 0.5 to 1 ppm. The  $\text{NO}_2$  formation (%) from NO removed slightly increases until 5% when 1 ppm was used as inlet NO concentration. The  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) conversion was 94%, 92% and 89% for 0.5, 0.7, and 1 ppm, respectively of the initial concentration of NO.

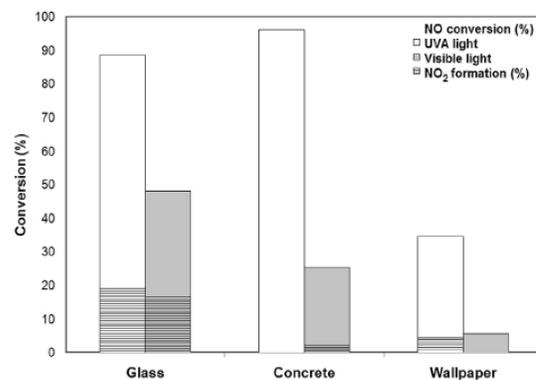


Fig. 6. Substrate effect in  $\text{NO}_2$  conversion (%) using  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  as photocatalyst under UV and visible light irradiation. ( $Q = 1$   $\text{L min}^{-1}$ ,  $\text{RH} = 10\%$ ,  $E = 10$   $\text{W m}^{-2}$ , 1% of error in measurements).

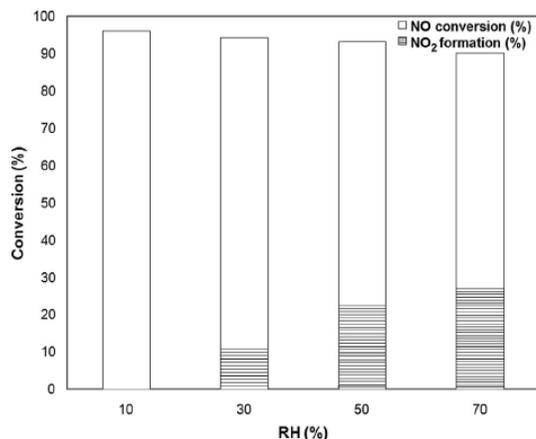


Fig. 7. Humidity effect in NO<sub>x</sub> conversion (%) using WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> as photocatalyst supported over concrete under UV light irradiation. (Q = 1 L min<sup>-1</sup>, E = 10 W m<sup>-2</sup>, 1% of error in measurements).

Based on the above results, WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> samples exhibited enhanced photocatalytic activity under UV and visible light irradiation. This situation can be explained due to the interaction between WO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>, which involves an electron transfer. Since the conduction band (CB) of WO<sub>3</sub> has a potential more positive than the CB of the TiO<sub>2</sub>, the photogenerated electrons from TiO<sub>2</sub> can be transfer to the CB of WO<sub>3</sub> under UV light. This electron transfer leads to an increase in the lifetime of the photogenerated electrons and holes and as a consequence to a promotion in the efficiency of the photocatalytic oxidation of NO. On the other hand, under visible light irradiation only WO<sub>3</sub> is excited (2.6 eV). The increase in the photocatalytic activity of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> samples under visible light irradiation can be attributed to the synergistic effect between both oxides, in which NO molecules are adsorbed on the TiO<sub>2</sub> surface to be able to react with the photogenerated electrons and holes formed in WO<sub>3</sub>. In this sense, the sample with the highest photocatalytic activity under visible light irradiation (WTi80) also has the lowest particle size, thereby allowing the transport of photogenerated electrons and holes to the surface to be able to react with NO adsorbed on the TiO<sub>2</sub> surface. From these results, WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>

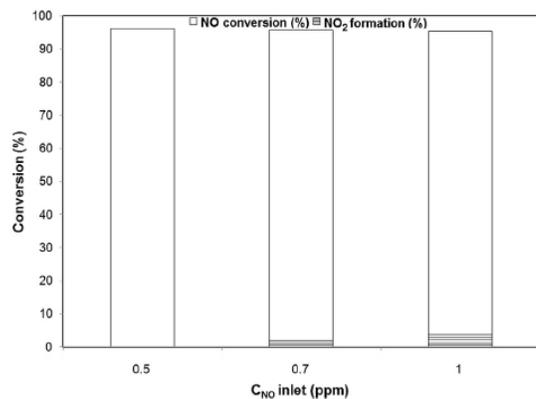


Fig. 8. Inlet NO concentration in NO<sub>x</sub> conversion (%) using WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> as photocatalyst supported over concrete under UV light irradiation. (Q = 1 L min<sup>-1</sup>, E = 10 W m<sup>-2</sup>, 10% RH, 1% of error in measurements).

sample with 80% mole of TiO<sub>2</sub> in its composition can be considered as an efficient photocatalyst to remove NO from air under UV and visible light irradiation.

#### 4. Conclusions

WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> heterostructures consisting of monoclinic WO<sub>3</sub> and anatase TiO<sub>2</sub> crystalline phases were prepared by a co-precipitation and calcination method. It was found that the optimal content of TiO<sub>2</sub> in WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> heterostructures in NO conversion was 70 and 80% mole for UV and visible light irradiation, respectively. On the other hand, when concrete was used as substrate an increase in NO conversion was observed under UV light irradiation due to its higher surface area to absorb more NO molecules compared to glass and wallpaper. The efficiency in NO conversion is affected by increasing the relative humidity in terms of the NO<sub>2</sub> formed, the optimal level was 10% with a minimum of NO<sub>2</sub> generated using concrete as substrate under UV light irradiation. The inlet NO concentration has not a significant effect in NO conversion under the same conditions.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.07.034>.

#### References

- [1] C.J. Pereira, M.D. Amidir, ACS Symp. Ser. 587 (1995) 1–13.
- [2] J. Zhang, Y. Hu, M. Matsuoka, H. Yamashita, M. Minagawa, H. Hidaka, M. Anpo, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 8395–8398.
- [3] K. Demeestre, J. Dewulf, B. De Witte, A. Beeldens, H. Van Langenhove, Build. Environ. 43 (2008) 406–414.
- [4] R. Portela, B. Sánchez, J.M. Coronado, R. Candal, S. Suárez, Catal. Today 129 (2007) 223–230.
- [5] C.H. Ao, S.C. Lee, J.C. Yu, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 156 (2003) 171–177.
- [6] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, Chem. Rev. 95 (1995) 735–758.
- [7] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev. 1 (2000) 1–21.
- [8] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy, Renew. Sustain. Energy Rev. 11 (2007) 401–425.
- [9] D.K. Lee, I. Cho, S. Lee, S. Bae, J.H. Noh, D.W. Kim, K.S. Hong, Mater. Chem. Phys. 119 (2010) 106–111.
- [10] T.T. Le, M.S. Akhtar, D.M. Park, J.C. Lee, O. Yang, Appl. Catal. B Environ. 111–112 (2012) 397–401.
- [11] Z.L. Zhang, M. Wan, Y.L. Mao, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 233 (2012) 15–19.
- [12] Y. Min, K. Zhang, Y. Chen, Y. Zhang, Chem. Eng. J. 175 (2011) 76–83.
- [13] J. Zhu, S. Wang, J. Wang, D. Zhang, H. Li, Appl. Catal. B Environ. 102 (2011) 120–125.
- [14] N. Li, L. Zhu, W. Zhang, Y. Yu, W. Zhang, M. Hou, J. Alloys Compd. 509 (2011) 9770–9775.
- [15] V. Iliev, D. Tomova, S. Rakovsky, A. Eliyas, G. Li Puma, J. Mol. Catal. A Chem. 327 (2010) 51–57.
- [16] Y. Li, L. Chen, Y. Guo, X. Sun, Y. Wei, Chem. Eng. J. 181–182 (2012) 734–739.
- [17] F. Wang, X. Chen, X. Hu, K.S. Wong, J.C. Yu, Sep. Purif. Technol. 91 (2012) 67–72.
- [18] Q.L. Yu, PhD Thesis, University of Technology, Eindhoven, The Netherlands (2012), pp. 111–143.
- [19] Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers, Appl. Catal. B Environ. 92 (2009) 454–461.
- [20] G. Hüskén, M. Hunger, H.J.H. Brouwers, Build. Environ. 44 (2009) 2463–2474.
- [21] M.M. Ballari, M. Hunger, G. Hüskén, H.J.H. Brouwers, Appl. Catal. B Environ. 95 (2010) 245–254.
- [22] S. Supothina, P. Seeharaj, S. Yoriya, M. Sriyudthsak, Ceram. Int. 33 (2007) 931–936.
- [23] A. Martínez-de la Cruz, D. Sánchez Martínez, E. López Cuellar, Solid State Sci. 12 (2010) 88–94.
- [24] D. Chen, H. Wang, R. Zhang, L. Gao, Y. Sugahara, A. Yasumori, J. Ceram. Process. Res. 9 (2008) 596–600.
- [25] J.C. Jung, H. Lee, H. Kim, Y. Chung, T.J. Kim, S.J. Lee, S. Oh, Y.S. Kim, I.K. Song, J. Mol. Catal. A Chem. 271 (2007) 261–265.
- [26] T. Ibusuki, K. Takeuchi, J. Mol. Catal. 88 (1994) 93–102.
- [27] C.L. Bianchi, C. Pirola, E. Selli, S. Biella, J. Hazard. Mater. 211 (2012) 203–207.
- [28] T. Martínez, A. Bertron, E. Ringot, G. Escadeillas, Build. Environ. 46 (2011) 1808–1816.



## Precipitation synthesis of WO<sub>3</sub> for NO<sub>x</sub> removal using PEG as template

E. Luévano-Hipólito<sup>a</sup>, A. Martínez-de la Cruz<sup>a,\*</sup>, Q.L. Yu<sup>b</sup>, H.J.H. Brouwers<sup>b</sup>

<sup>a</sup>CIIDIT, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León, Ciudad Universitaria, C.P. 66451, San Nicolás de los Garza, N. L., México

<sup>b</sup>Unit of Building Physics and Services, Department of the Built Environment, Eindhoven University of Technology, P.O. Box 513, 5600 MB Eindhoven, The Netherlands

Received 18 February 2014; received in revised form 9 April 2014; accepted 9 April 2014  
Available online 19 April 2014

### Abstract

WO<sub>3</sub> polyhedral particles were prepared by precipitation using polyethylene glycol (PEG) as template and steric stabilizer. The growth and aggregation degree of WO<sub>3</sub> polyhedral particles were affected by the thermal treatment, which caused different physical properties in the final product. The samples were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), UV–vis diffuse reflectance spectroscopy (UV–vis DRS) and adsorption–desorption N<sub>2</sub> isotherms (BET). WO<sub>3</sub> samples were tested as photocatalysts in the oxidation reaction of nitric oxide (NO) under UV irradiation. The photocatalytic activity of the samples was associated with its morphology and their surface area values. The present work demonstrates that polyhedral particles of WO<sub>3</sub> are effective photocatalytic functional materials for air purification by elimination of NO.

© 2014 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

**Keywords:** Heterogeneous photocatalysis; WO<sub>3</sub>; Polyethylene glycol; NO; NO<sub>x</sub>

### 1. Introduction

The generic term NO<sub>x</sub> refers to a group of oxides formed by the chemical combination of nitrogen and oxygen in different ratios (NO + NO<sub>2</sub>) and constitutes one of the most common air pollutants. Among the various proposed technologies to solve this problem, the heterogeneous photocatalysis has received an increasing interest in recent years [1–6]. The reactions involved in heterogeneous photocatalysis are highly attractive because they take place at room temperature and usually, the photocatalyst can be used almost indefinitely. Several semiconductor oxides have been proposed as photocatalysts, in particular WO<sub>3</sub> oxide has attractive properties such as a small energy band gap (2.5–2.8 eV), and a high oxidation power of their photogenerated holes (+3.1V<sub>NHE</sub>) which are capable to oxidize H<sub>2</sub>O to O<sub>2</sub> [7,8]. Several methods have been developed to synthesize WO<sub>3</sub> in order to improve their textural properties, and consequently increase the photocatalytic activity [9–11].

The precipitation of ammonium tungstate hydrate in acid medium is the most common preparation method to synthesize WO<sub>3</sub> [11,12]. However, the lack of a stabilizer in the reaction medium promotes the formation of large agglomerates resulting in samples with low photocatalytic activity. The formation of big agglomerates reduces the surface area value of WO<sub>3</sub> due to an unavoidable sintering process which consists of the pore collapse during the calcination to complete the formation of oxide. For this reason, one strategy to increase the surface area of the oxide is to add a polymer to tungstate suspension, since the presence of the polymer promotes porosity in the sample after the calcination. In addition, the polymer chains in tungstate suspension act as steric stabilizer that prevents aggregation of particles. Currently, polyethylene glycol (PEG, in a variety of molecular weights) is considered as an effective steric stabilizer and template during the synthesis of TiO<sub>2</sub> photocatalysts with high surface area values [13–15]. PEG is a water soluble organic polymer with a structure of HO–(CH<sub>2</sub>–O–CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>–OH, where *n* represents the average number of oxyethylene groups. Besides the increase in the surface area, the PEG addition during synthesis plays an

\*Corresponding author.

E-mail address: [azael.martinezdl@uanl.edu.mx](mailto:azael.martinezdl@uanl.edu.mx) (A. Martínez-de la Cruz).

important role in the mechanism of formation of nanosized structures. In the present work,  $\text{WO}_3$  was prepared by a precipitation method assisted with a PEG polymer as template and a steric stabilizer. The oxidation of NO was employed as model reaction to evaluate the photocatalytic activity of  $\text{WO}_3$  samples obtained. The effect of the calcination time employed during synthesis of  $\text{WO}_3$  and the relative humidity (RH) of the air in the NO conversion reaction will be analyzed.

2. Experimental

2.1. Synthesis of  $\text{WO}_3$

$\text{WO}_3$  photocatalysts were prepared by the precipitation method using PEG as template. In a typical synthesis, 0.0082 mol of ammonium tungstate hydrate ( $\text{H}_4\text{N}_{10}\text{O}_{42}\text{W}_{12} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) (Aldrich, 99%) was dissolved in 20 mL of  $\text{HNO}_3$  solution (10% v/v) under continuous stirring. Subsequently, PEG was added into the tungstate solution to obtain a final concentration of 0.25 M. This process was accompanied with a vigorous stirring. After 1 h, the resulting suspension was maintained at 100 °C in a hot plate to promote the evaporation of the solvent. The resulting powders were heated at 500 °C for 4 h and 24 h to obtain polycrystalline powders. The obtained samples were labeled as WPC-*t* (WP0.25-4 and WP0.25-24), where *c* represents PEG concentration in the solution and *t* the calcination time used to obtain the polycrystalline powders. For comparative purpose, a sample of  $\text{WO}_3$  was obtained by precipitation of the oxide but in absence of PEG (WP0).

2.2. Characterization

The structural characterization was carried out by X-ray powder diffraction by using a Bruker D8 Advance diffractometer with Cu  $\text{K}\alpha$  radiation (40 kV, 30 mA). A typical run was made with a step size of 0.05° and a dwell time of 0.5 s. The morphology of the powders was analyzed by scanning electron microscopy by using a FEI Nova NanoSEM 200 with an accelerating voltage of 30 kV. The UV-vis diffuse reflectance absorption spectra of the samples were obtained in an Agilent Technologies UV-vis-NIR spectrophotometer model

Cary 5000 series equipped with an integrating sphere. The BET surface area measurements were carried out by adsorption-desorption  $\text{N}_2$  isotherms by means of a Bel-Japar Minisorp II surface area and pore size analyzer. The isotherms were evaluated at -196 °C after a pretreatment of samples at 150 °C for 24 h.

2.3. Photocatalytic experiments

The photocatalytic experiments were carried out in a homemade reactor designed in accordance with standard ISC 22197-1:2007 (Fig. 1). The experimental setup consisted of a planar reactor cell, an UVA light source, a chemiluminescent  $\text{NO}_x$  analyzer, and a gas supply. The main operating conditions of the system are summarized in Table 1. The samples for photocatalytic reactions were prepared by coating an aqueous suspension of the oxide on a glass substrate. The aqueous suspension was prepared by adjusting the mass to obtain 0.4 g of the photocatalyst on the substrate (dosage of 2 mg  $\text{cm}^{-2}$ ). Then, the suspension was coated onto the glass substrate by a brush. Subsequently the coated glass was dried at 100 °C in a

Table 1  
Experimental set-up main characteristics and operating conditions in the photocatalytic reactor.

Description	Operating condition
Reactor	
Length (cm)	20
Width (cm)	10
Height (cm)	0.3
Volume ( $\text{cm}^3$ )	60
Substrate	
Length (cm)	20
Width (cm)	10
Light source	
Emission wavelength UV (nm)	300–400
Flow rate ( $\text{L min}^{-1}$ )	1
Irradiance flux ( $\text{W m}^{-2}$ )	10
Relative humidity (%)	10–50
$\text{NO}$ inlet concentration (ppm)	0.5

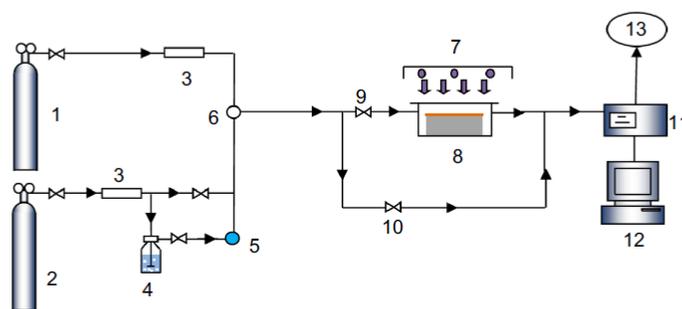


Fig. 1. Schematic diagram of the photocatalytic degradation set-up. 1. NO gas supply; 2. Synthetic air; 3. Mass controller meter; 4. Humidifier; 5. Humidity controller; 6. Temperature and relative humidity sensor; 7. Light source; 8. Reactor; 9. Valve; 10. Valve; 11.  $\text{NO}_x$  analyzer; 12. Computer; and 13. Vent.

hot plate to remove the water from the suspension. The resulting sample was calcinated at 500 °C for 4 h and 24 h for PEG removal. The NO concentration was monitored with a chemiluminescent NO<sub>x</sub> analyzer (HORIBA 370) with a sampling rate of 0.8 L min<sup>-1</sup>.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Characterization

The formation of the crystalline structure of WO<sub>3</sub> was followed by XRD. Fig. 2 shows XRD patterns of the prepared WO<sub>3</sub> powders by means of different experimental conditions. The diffraction lines of the WP0 and WP0.25-4 samples were readily indexed with the monoclinic structure of WO<sub>3</sub> in accord with the JCPDS Card no. 01-83-0950. The monoclinic structure still remains as the time of calcination was prolonged from 4 to 24 h (WP0.25-24). In addition, long calcination time promoted the formation of the hexagonal structure of WO<sub>3</sub> (JCPDS no. 01-85-2459) as can be seen in the sample WP0.25-24.

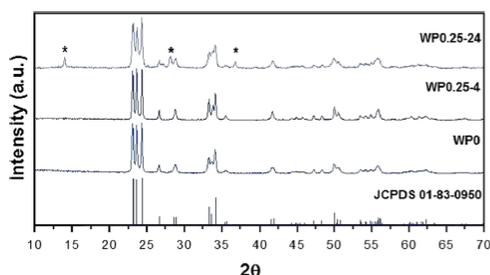


Fig. 2. XRD patterns of WO<sub>3</sub> samples prepared using PEG as template by precipitation method. (\*) WO<sub>3</sub> hexagonal.

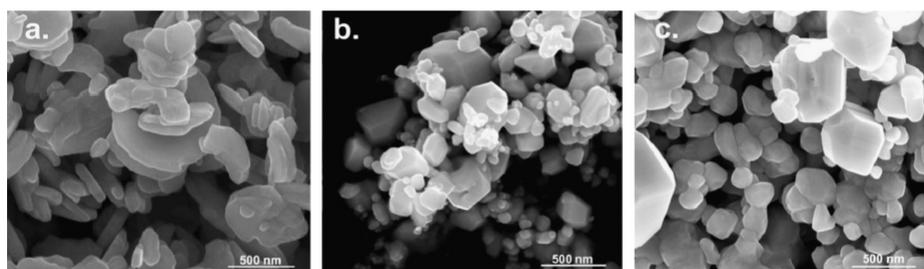


Fig. 3. SEM images of samples: a. WP0, b. WP0.25-4, and c. WP0.25-24.

The morphology of WO<sub>3</sub> was strongly dependent on the presence of PEG in the reaction medium, and on the calcination time as was revealed by SEM analyses. For example, the SEM image for the reference sample (WP0) showed a flake-like morphology with particle sizes higher than 350 nm (see Fig. 3a). On the contrary, the introduction of PEG into the reaction medium produced changes in the morphology of particles from a form of flakes to a polyhedral form as is shown in Fig. 3b and c. In addition, when the calcination time was extended to 24 h, the particle size of the polyhedral particles was higher in comparison with WP0.25-4. According to XRD results, hexagonal WO<sub>3</sub> appears in the sample WP0.25-24 (Fig. 3c). From the SEM results this evidence was not clear due to the homogeneity in the morphology of the particles and also possibly due to its low concentration in the sample.

Table 2 shows the BET surface area values of WO<sub>3</sub> samples prepared with PEG as template and different calcination times. When PEG was introduced into the reaction medium (WP0.25-4), the surface area increases from 2.9 to 7.1 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, which can be attributed to a decrease in the particle size of the oxide. On the other hand, the effect of calcination time in the BET surface area was also investigated. An increase in calcination time from 4 to 24 h leads to the decrease of the BET surface area from 7.1 to 4 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> due to the agglomeration and growth of the polyhedral particles formed under these conditions (Fig. 3c). The decrease in the BET surface area also can be attributed to the presence of h-WO<sub>3</sub> in the samples, contrary to reports in the literature, in which the hexagonal structure has higher surface area than the monoclinic structure [16]. Fig. 4 shows the adsorption–desorption N<sub>2</sub> isotherms for the samples prepared under different experimental conditions. When PEG was introduced into the reaction medium, the isotherms obtained were categorized as type V with a hysteresis loop observed in the range of 0.6–1.0 P/P<sub>0</sub>, which is a

Table 2  
Physical properties of the WO<sub>3</sub> samples prepared with PEG as template.

Sample	[PEG] (M)	<i>t</i> <sub>calcination</sub> (h)	Surface area BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Band gap (eV)	Particle size (nm)
WP0	0	24	2.9	2.6	350–400
WP0.25-4	0.25	4	7.1	2.4	200–250
WP0.25-24	0.25	24	4.0	2.5	250–300

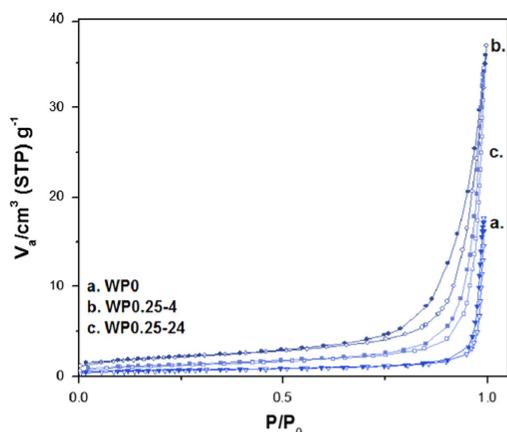


Fig. 4. Adsorption-desorption  $N_2$  isotherms of samples: a. WP0 ( $\nabla$ ), b. WP0.25-4 ( $\circ$ ), and c. WP0.25-24 ( $\square$ ). ( $\circ$ ) Adsorption and ( $\bullet$ ) desorption.

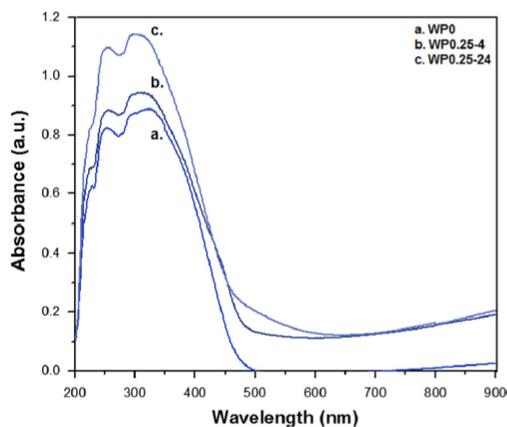


Fig. 5. Diffuse reflectance spectra of  $WO_3$  samples prepared using PEG as template by the precipitation method.

characteristic of mesoporous materials with low energy of adsorption [17]. The hysteresis loop was more pronounced for the sample WP0.25-4 due to its highest adsorption energy.

The diffuse reflectance of  $WO_3$  samples was analyzed by UV-vis spectroscopy. The absorption at 500 nm corresponds with the absorption edge of the material, and is due to an electronic transition from  $O_2^-$  to  $W^{6\pm}$  by charge transfer process from the valence band (mainly 2p orbitals of the oxygen anions) to the conduction band (mainly 5d orbitals of the tungsten cations) in  $WO_3$  [18]. It is important to note that WP0.25-24 shows a higher absorbance in comparison to WP0.25-4 and WP0. This can be attributed to the presence of h- $WO_3$  in this sample as impurity. From the data shown in Fig. 5, the energy band gap ( $E_g$ ) value of  $WO_3$  samples was calculated and listed in Table 2.

Fig. 6 shows a possible formation mechanism of  $WO_3$  particles prepared under different experimental conditions, according to the results discussed above. First, tungstate anion  $(H_2W_{12}O_{42})^{10-}$  was produced when ammonium paratungstate was dissolved in an acid solution to finally form a precipitate of  $WO_3 \cdot H_2O$  particles [19]. Once the nucleation occurs, the PEG polymeric chain adsorbed on  $WO_3 \cdot H_2O$  surface inhibits the particle growth through a steric stabilization (WP0.25-4). When the calcination time increased from 4 to 24 h, the particles tend to form agglomerates in response to a decrease in its surface energy. In comparison, the SEM image of the reference sample (WP0) shows that  $WO_3$  particles can grow up and develop a flake-like morphology due to the lack of stabilizer during its formation. In this sense, PEG plays an important role as a steric stabilizer and as template leading to formation of polyhedral particles with smaller size than the material prepared from the reference method.

### 3.2. Photocatalytic activity

The photocatalytic activity of  $WO_3$  samples was evaluated by the removal of nitric oxide (NO) carried by a synthetic air under UVA light and 50% of relative humidity (RH). The NO concentration used was lower than that recommended by ISO 22197-1:2007, because 0.5 ppm is a concentration more

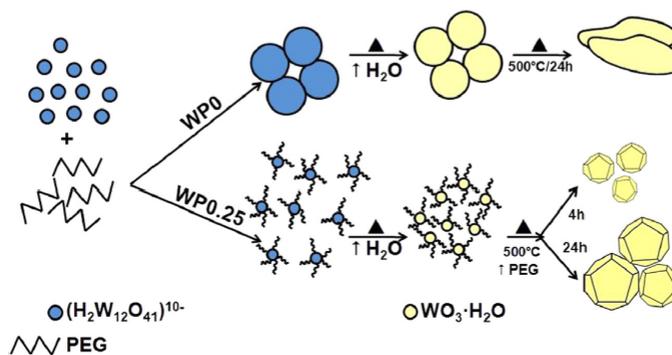


Fig. 6. Schematic explanation of the formation mechanism of  $WO_3$  particles prepared under different experimental conditions.

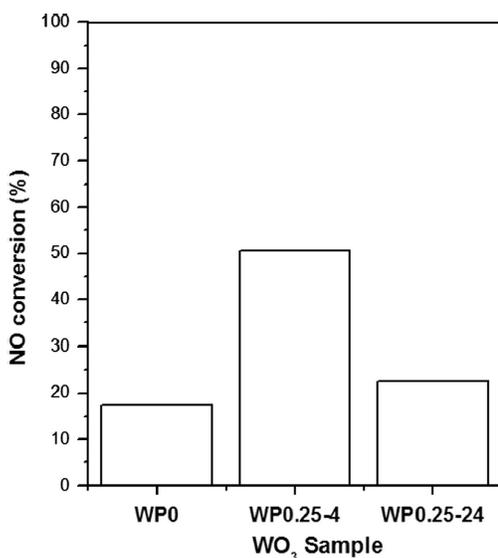


Fig. 7. NO conversion (%) using  $WO_3$  oxide prepared with PEG as template as photocatalyst. (UVA,  $\tau_R=3.6$  s,  $Q=1$  L min<sup>-1</sup>,  $E=10$  W m<sup>-2</sup>,  $RH=50\%$ ).

realistic in value than 1 ppm in environmental conditions. In Fig. 7, it can be seen that NO conversion (%) over the reference sample (WP0) is 17% in steady state under UVA radiation. Compared to this, the PEG introduction during the synthesis process has a significant enhancement in the photocatalytic activity of  $WO_3$  for the conversion of NO. In particular, this effect was more accentuated in the sample WP0.25-4 where NO conversion reached 50%. Nevertheless, the improvement in the photocatalytic activity of samples decreases as the time of calcination increases, as was shown for the sample WP0.25-24. This decrease in the photocatalytic activity can be attributed to the lower activity of the hexagonal phase present in the sample WP0.25-24 as was previously reported in the literature [16]. Previous studies have found that the hexagonal phase contains some cations as impurities in its channels, which are necessary to maintain hexagonal structure of  $WO_3$ . In this case, cation impurities can cause the decrease of the photocatalytic activity. Nevertheless, NO conversion degree (%) using  $WO_3$  prepared with PEG was always higher than that obtained with the reference sample (WP0). Fig. 8 shows the evolution of concentrations of NO,  $NO_2$ , and  $NO_x$  during the photocatalytic experiment using WP0.25-4 as photocatalyst. When the lamp was turned on and the reaction starts, NO concentration decreased quickly and reached a stable value of 50% of NO removed in about 20 min.  $NO_2$  concentration was increased as a product of the oxidation of NO to  $NO_2$  on  $WO_3$  surface.  $NO_x$  concentration ( $NO_x=NO+NO_2$ ) increased as NO concentration reached the steady state. If a complete oxidation of NO is assumed, the remaining gas was oxidized to nitrite or nitrate ions ( $NO_2^-/NO_3^-$ ) and fixed onto the surface of  $WO_3$  preventing more NO

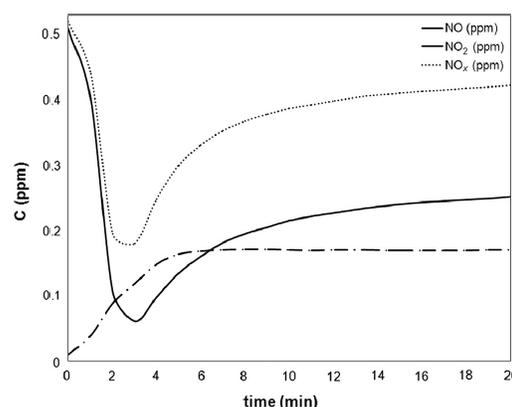


Fig. 8. Evolution of NO,  $NO_2$ , and  $NO_x$  concentrations during the course of their photocatalytic conversion.

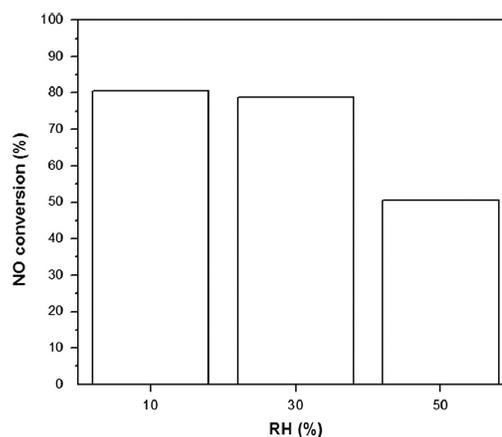


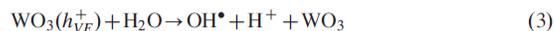
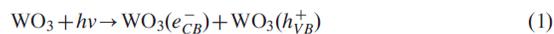
Fig. 9. NO conversion (%) using WP0.25-4 sample as photocatalyst with different relative humidities. (UVA,  $\tau_R=3.6$  s,  $Q=1$  L min<sup>-1</sup>).

molecules come into contact with the radicals generated during the photocatalytic process [20].

In addition, the photocatalytic activity was significantly affected by the relative humidity when WP0.25-4 was used as photocatalyst (see Fig. 9). The conversion of NO (%) was increased with the decrease in the relative humidity and achieved a maximum value of 80% with 10% RH. In the case of  $NO_x$  conversion, the experiment with 10% RH had the highest conversion in comparison with the values of 30% and 50% RH. When RH (%) was further increased, the conversion degree of NO decreased. The decrease in the photocatalytic activity was related with the competition between molecules of  $H_2O$  and NO for the active sites in  $WO_3$ , which produces a deactivation of the photocatalyst as was previously reported [21].

The photo oxidation reaction of NO when  $WO_3$  was used as photocatalyst can be explained by a mechanism involving the

oxidation of water to hydroxyl radical ( $\text{OH}^\bullet$ ) by photogenerated holes from the  $\text{WO}_3$  valence band. Then, the hydroxyl radicals react with NO to finally produces nitrite/nitrate ions ( $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ ), which are innocuous molecules. The above is explained by Eqs. (1)–(6):



#### 4. Conclusions

$\text{WO}_3$  particles with polyhedral shape were successfully prepared by the precipitation method using PEG as template and steric stabilizer. The results from SEM images revealed that the morphology of  $\text{WO}_3$  was changed from flake to polyhedral shape when PEG was introduced into the reaction system. The calcination time for the preparation of samples also affected the morphology of particles leading to an unfavorable sintering process when the time went higher than 4 h. The synthesis of  $\text{WO}_3$  using 0.25 M of PEG concentration and 4 h of calcination time produced the material with the largest surface area.  $\text{WO}_3$  samples prepared using PEG during its formation showed higher photocatalytic activity than the reference sample. The sample with the highest surface area and lower calcination time (WP0.25-4) exhibited the highest photocatalytic activity which reached a 50% of conversion of NO in steady state. In comparison, the sample with monoclinic structure had a higher activity for this reaction than the sample with the hexagonal structure as was reported in the literature. NO conversion degree was strongly affected by the relative humidity due to the competition of adsorption sites between NO and  $\text{H}_2\text{O}$ . When 10% of RH was used in the system, the highest NO conversion degree was achieved (80%) with a global  $\text{NO}_x$  conversion probably until nitrite or nitrate ions ( $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ ) during the photocatalytic process.

#### Acknowledgments

We wish to thank to the CONACYT for its invaluable support through the project 167018.

#### References

[1] H. Ichiura, T. Kitaoka, H. Tanaka, Photocatalytic oxidation of  $\text{NO}_x$  using composite sheets containing  $\text{TiO}_2$  and a metal compound, *Chemosphere* 51 (2003) 855–860.

[2] S. Matsuda, H. Hatano, Photocatalytic removal of  $\text{NO}_x$  in a circulating fluidized bed system, *Powder Technol.* 151 (2005) 61–67.

[3] Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers, Indoor air purification using heterogeneous photocatalytic oxidation. Part I: experimental study, *Appl. Catal. B* (2009) 454–461.

[4] Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers, Indoor air purification using heterogeneous photocatalysis. Part II: kinetic study, *Appl. Catal. B* 99 (2010) 58–65.

[5] M.M. Ballari, H.J.H. Brouwers, Full scale demonstration of air-purifying pavement, *J. Hazard. Mater.* 254 (2013) 406–414.

[6] E. Luévano-Hipólito, A. Martínez-de la Cruz, Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers, Photocatalytic removal of nitric oxide by  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  prepared by co-precipitation method, *Appl. Catal. A* 468 (2013) 322–326.

[7] G. Xin, W. Guo, T. Ma, Effect of annealing temperature on the photocatalytic activity of  $\text{WO}_3$  for  $\text{O}_2$  evolution, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2009) 165–169.

[8] G.R. Bramwenda, H. Arakawa, The visible light induced photocatalytic activity of tungsten trioxide powders, *Appl. Catal. A* 210 (2001) 181–191.

[9] J. Sungpanich, T. Thongtem, S. Thongtem, Large-scale synthesis of  $\text{WO}_3$  nanoplates by a microwave-hydrothermal method, *Ceram. Int.* 38 (2012) 1051–1055.

[10] D. Sánchez-Martínez, A. Martínez-de la Cruz, E. López Cuellar, Synthesis of  $\text{WO}_3$  nanoparticles by citric acid-assisted precipitation and evaluation of their photocatalytic properties, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 691–697.

[11] A. Martínez-de la Cruz, D. Sánchez M., E. López Cuellar, Synthesis and characterization of  $\text{WO}_3$  nanoparticles prepared by the precipitation method: evaluation of photocatalytic activity under vis-irradiation, *Soli State Sci.* 12 (2010) 88–94.

[12] O. Nimitrakoolchai, S. Supothina, High-yield precipitation synthesis of tungsten oxide platelet particle and its ethylene gas-sensing, *Mater. Chem. Phys.* 112 (2008) 270–274.

[13] K. Kato, A. Tsuzuki, Y. Torii, H. Taoda, T. Kato, Y. Butsugan, Morphology of thin anatase coatings prepared from alkoxide solution containing organic polymer, affecting the photocatalytic decomposition of aqueous acetic acid, *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 837–841.

[14] K. Kajihara, T. Yao, Macroporous morphology of the titania film prepared by a sol-gel dip-coating method from the system containing poly(ethylene glycol). IV. General principle of morphology formation and effect of heat treatment, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 17 (2000) 173–184.

[15] S. Bu, Z. Jin, X. Liu, L. Yang, Z. Cheng, Fabrication of  $\text{TiO}_2$  porous thin films using peg templates and chemistry of the process, *Mater. Chem Phys.* 88 (2004) 273–279.

[16] I.M. Szilágyi, B. Fórizs, O. Rosseler, A. Szegedi, P. Németh, P. Király, G. Tárkányi, B. Vajna, K. Varga-Josepovits, K. László, A.L. Tóth, P. Baranyai, M. Leskelä,  $\text{WO}_3$  photocatalysts: influence of structure and composition, *J. Catal.* 294 (2012) 119–127.

[17] J.B. Condon, in: *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption*, Elsevier, Amsterdam, 2006, p. 8–9.

[18] C. Martín, I. Martín, V. Rives, G. Solana, V. Loddó, L. Palmisano, A. Sclafani, Physicochemical characterization of  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$  and  $\text{WO}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$  catalysts and their photocatalytic for 4-nitrophenol photooxidation in aqueous dispersion, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 6039–6047.

[19] S. Supothina, P. Seeharaj, S. Yoriya, M. Sriyudthsak, Synthesis of tungsten oxide nanoparticles by acid precipitation method, *Ceram. Int.* 33 (2007) 931–936.

[20] T. Martínez, A. Bertron, E. Ringot, G. Escadeillas, Degradation of NO using photocatalytic coatings applied to different substrates, *Build. Environ.* 46 (2011) 1808–1816.

[21] G.R. Bamwenda, H. Arakawa, The photoinduced evolution of  $\text{O}_2$  and  $\text{H}_2$  from a  $\text{WO}_3$  aqueous suspension in the presence of  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ , *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 70 (2001) 1–14.