



**EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS
GASEOSOS MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA EMPLEANDO TIO₂ EN
MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN RECUBIERTOS MEDIANTE LA TÉCNICA DE
PROYECCIÓN TÉRMICA**

Leidy Catalina Vélez Monsalve

Trabajo de investigación para optar al título de Magíster en Ingeniería Ambiental

Asesores

Mauricio Andrés Correa Ochoa, Magíster (MSc) en Ingeniería

Julio César Saldarriaga Molina, Doctor (PhD) en Ingeniería

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería

Maestría en Ingeniería Ambiental

Medellín, Antioquia, Colombia

2022

Cita	(Mejía Sepúlveda, et al., 2022)
Referencia	Vélez Monsalve, C., Correa Ochoa, M. A., & Saldarriaga Molina, J.C., (2022). <i>Evaluación de la degradación de contaminantes atmosféricos gaseosos mediante fotocatalisis heterogénea empleando TiO2 en materiales de construcción recubiertos mediante la técnica de proyección térmica</i> [Tesis de maestría]. Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.
Estilo APA 7 (2020)	



Maestría en Ingeniería Ambiental, Cohorte XXII.

Grupo de Investigación GIGA

Centro de Investigación Ambientales y de Ingeniería (CIA).



CENDOI

Repositorio Institucional: <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

Rector: John Jairo Arboleda Céspedes.

Decano/Director: Jesús Francisco Vargas Bonilla.

Jefe departamento: Diana Catalina Rodríguez Loaiza.

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.



**UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA**

**EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES
ATMOSFÉRICOS GASEOSOS MEDIANTE FOTOCATÁLISIS
HETEROGÉNEA EMPLEANDO TiO_2 EN MATERIALES DE
CONSTRUCCIÓN RECUBIERTOS MEDIANTE LA TÉCNICA DE
PROYECCIÓN TÉRMICA**

Leidy Catalina Vélez Monsalve



Universidad de Antioquia
Facultad de Ingeniería
Medellín, Colombia
2022

**EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS
GASEOSOS MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA EMPLEANDO TIO₂ EN
MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN RECUBIERTOS MEDIANTE LA TÉCNICA DE
PROYECCIÓN TÉRMICA**

Por:

Leidy Catalina Vélez Monsalve

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería Ambiental

Asesores:

Magíster Mauricio Andrés Correa Ochoa

PhD Julio César Saldarriaga Molina

Línea de Investigación:

Calidad del aire

Grupo de Investigación:

Grupo de Ingeniería y Gestión Ambiental- GIGA

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería

Medellín, Colombia

2022

Agradecimientos

En especial a mis directores de investigación, el profesor Mauricio Andrés Correa Ochoa y el profesor Julio César Saldarriaga Molina, quienes me han apoyado con su conocimiento, su dedicación y su paciencia.

A Minciencias por el financiamiento al proyecto titulado: Desarrollo de métodos de modificación superficial en ladrillos de arcilla para su uso en la mitigación de los contaminantes atmosféricos gaseosos mediante fotocatalisis con TiO₂. Contrato de financiamiento RC 657 del 2018. Por medio de este proyecto fue posible desarrollar esta investigación.

A Jhoman Árias y al profesor Fabio Vargas de El Grupo de Investigaciones Pirometalúrgicas y de Materiales – GIPIMME de la universidad de Antioquia, por poner a disposición de esta investigación los recubrimientos fotocatalíticos empleados, y a Andrés Felipe Mejía y a la profesora Claudia Palacio del Grupo de Electromagnetismo Aplicado-GEMA de la Universidad EAFIT, por el apoyo en la instrumentación para el montaje experimental empleado en esta investigación.

Finalmente agradezco a la Universidad de Antioquia, lugar que me acogió y me permitió crecer tanto en mi pregrado, como en mi posgrado. ¡Infinitas gracias, Alma Mater!

EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE CONTAMINANTES ATMOSFÉRICOS GASEOSOS MEDIANTE FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA EMPLEANDO TiO_2 EN MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN RECUBIERTOS MEDIANTE LA TÉCNICA DE PROYECCIÓN TÉRMICA

Leidy Catalina Vélez Monsalve^{1,2}, Mauricio Andrés Correa Ochoa², Julio César Saldarriaga Molina²

¹Grupo de Ingeniería y Gestión Ambiental–GIGA, Escuela Ambiental, Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia, Medellín-Colombia. E-mail: lcatalina.velez@udea.edu.co

²Profesores Grupo de Investigación y Laboratorio de Monitoreo Ambiental –GLIMA, Escuela Ambiental, Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia, Medellín-Colombia.

Palabras clave:

Fotocatálisis heterogénea
Monóxido de nitrógeno
Dióxido de titanio
Degradación de
contaminantes
Proyección térmica

RESUMEN

La emisión de compuestos de nitrógeno a la atmosfera representa una amenaza para la salud de las personas y para el ambiente en general. En este sentido, esta investigación evalúa la degradación del monóxido de nitrógeno (NO) empleando cuatro recubrimientos elaborados a partir de dióxido de titanio (TiO_2), con variaciones en sus porcentajes de fases cristalinas (anatasa y rutilo). Estos resultados fueron contrastados con materiales de referencia elaborados a partir de prensados de polvos de anatasa (100%) y rutilo (100%). Para esto, se ingresó a un reactor un flujo continuo de NO (208 ppb a 2.5L/min) que fue expuesto al material fotocatalítico, irradiado con una lampara UV ($\lambda \approx 365\text{nm}$). Posteriormente, la concentración de NO fue medida a la salida del reactor con un analizador de gases Horiba APNA – 370. Los resultados evidenciaron que al encender la fuente de radiación en el reactor, la concentración de NO disminuye, con eficiencias de degradación del NO reportados para los recubrimientos entre el 47.89% y 57.82%. Siendo el recubrimiento de referencia R 8-O el que presentó una mayor eficiencia en la transformación del NO, con degradaciones de este contaminante del 57.8% y porcentajes de mineralización parcial del 5.1% y mineralización total del 94.9%. Estas degradaciones, permiten establecer que los recubrimientos elaborados mediante proyección térmica, pueden ser una alternativa viable en aplicaciones ambientales de degradación del monóxido de nitrógeno en ambientes contaminados.

1. INTRODUCCIÓN

Los óxidos de nitrógeno (NO_x) son el término genérico para un grupo de gases reactivos, la mayoría de ellos emitidos en el aire en forma de óxido nítrico (NO) y dióxido de nitrógeno (NO_2) y son generados principalmente por procesos de combustión en fuentes estacionarias o móviles (Centi & Perathoner, 1995; Hakeem et al., 2016). Con el crecimiento económico de los países y el aumento de la contaminación ambiental, la emisión de estos gases no solo representa una amenaza para la salud de las personas (Hakeem et al., 2016; Kampa & Castanas, 2008), sino que ha causado efectos ambientales como lo son el aumento del material particulado con tamaño menor a 2.5 micras ($\text{PM}_{2.5}$), neblina, smog fotoquímico y degradación

en la infraestructura urbana, entre los que se incluye la afectación en las fachadas de los edificios (R. Chen et al., 2021; Hakeem et al., 2016; Y. Wang et al., 2021).

Entre los métodos para tratar los NO_x , la oxidación fotocatalítica representa una estrategia económica y eficaz (B. Xie et al., 2021), que puede ser usada para la remoción química de contaminantes presentes en el agua y en el aire, dado que acelera los procesos normales de oxidación de la naturaleza (Hoque & Guzman, 2018), mediante el uso de un compuesto semiconductor que es activado por luz de una determinada longitud de onda con fotones, cuya energía sea igual o superior a la de la energía de *Band Gap* – E_G (Ou et al., 2014). En la actualidad, los fotocatalizadores más conocidos incluyen principalmente óxidos de metales (Chang et al., 2019; Huang et al., 2017; Xiong et al., 2016), materiales de base biológica (Dong et al., 2015; T. Xie et al., 2019), TiO_2 (Q. Guo, Zhou, Ma, et al., 2019; Q. Guo, Zhou, Ren, et al., 2019); siendo este último reportado como uno de los más eficientes en aplicaciones ambientales, procesos de desodorización, antibacterianos, anticancerígenos y principalmente en la descomposición de compuestos orgánicos e inorgánicos en aire y en agua, que no requieren el suministro de condiciones particulares de presión y/o temperaturas, diferentes a las que proporciona el medio ambiente (Q. Guo, Zhou, Ren, et al., 2019; X. Wang et al., 2019).

Una de las aplicaciones del uso de fotocatalizadores de TiO_2 , ha sido a los materiales de construcción que comenzaron a finales de la década de los 80 y que han presentado gran eficiencia para la remoción de contaminantes del aire, en especial cuando su fase mayoritaria es la anatasa (Su et al., 2011). Dentro de las aplicaciones realizadas a materiales de construcción, se encuentra su adición y mezcla con cementos, morteros y pinturas, entre otros (Bonfond et al., 2016; J. Chen & Poon, 2009a; M. V. Diamanti & Pedferri, 2013), y la elaboración de recubrimientos mediante diferentes técnicas, una de ellas la proyección térmica (Tabares et al., 2017). Esta última aplicación ha causado especial interés dado que ofrece algunas ventajas, dentro de las que se destacan: a) Al ser recubrimientos, es poco probable que se dificulte la absorción de fotones para activar el compuesto semiconductor, que pueden afectar el proceso de degradación fotocatalítica y que se ha evidenciado en algunas mezclas de dióxido de titanio con cementos, morteros y pinturas (Ruot et al., 2009; Toma et al., 2009); b) La versatilidad de la técnica permite recubrir piezas de grandes dimensiones y geometrías, lo que amplía más su rango de aplicaciones (M. V. Diamanti et al., 2013; Ruot et al., 2009) y c) Es una técnica concebida para aumentar el desempeño de los materiales, por lo que además de conferir propiedades fotocatalíticas al material donde es promovida, puede conferirle otras como lo son dureza, resistencia al desgaste y a la corrosión, propiedades auto limpiantes, entre otras (Copete et al., 2017; Toma et al., 2009).

Teniendo en cuenta estas propiedades y ventajas, se hace importante el estudio de la efectividad de este tipo de materiales en aplicaciones ambientales. En consecuencia, este documento presenta los resultados de la evaluación de la degradación del monóxido de nitrógeno gaseoso empleando recubrimientos elaborados a partir de dióxido de titanio con la técnica de proyección térmica e irradiados con luz ultravioleta.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Contaminación Atmosférica

La contaminación atmosférica se define como el fenómeno de acumulación de contaminantes en el aire tales como sustancias (sólidas, líquidas o gaseosas) o condiciones físicas (calor excesivo o ruido), que pueden hacer daño a los seres humanos, otros animales, a la vegetación o a los materiales (EPA, 2017; Ministerio de Ambiente, 1995) y que pueden estar asociados a emisiones tanto de fuentes naturales como antropogénicas. En cuanto a la contaminación del aire por sustancias, se pueden distinguir dos grandes

grupos: los contaminantes primarios, que provienen directamente de la fuente de emisión, y los secundarios, que son generados como consecuencia de las transformaciones y reacciones químicas y físicas que sufren los contaminantes primarios dentro de la atmósfera (Caraballo, 2012).

En general los contaminantes atmosféricos poseen diferencias en su composición química, sus propiedades reactivas, la forma en que son emitidos a la atmósfera, su persistencia en el ambiente, la capacidad que tienen de ser transportados en trayectos largos o cortos y sus potenciales impactos sobre la salud humana, fauna y flora (Caraballo, 2012; Kampa & Castanas, 2008). Sin embargo, poseen cierta similitud que permite clasificarlos en cuatro categorías (Kampa & Castanas, 2008):

- Contaminantes Gaseosos: óxidos de azufre (SO₂), NO_x, monóxido de carbono (CO), Ozono (O₃), compuestos orgánicos volátiles, conocidos como COV's (de sus siglas en inglés *Volatil Organic Compounds - VOC's*), etc.
- Contaminantes Orgánicos Persistentes: Dioxinas, Furanos, etc.
- Metales pesados: Plomo (Pb), Mercurio (Hg), etc.
- Material Particulado (de sus siglas en inglés *Particulate Matter - PM*)

La acumulación de estas sustancias está asociada con enfermedades y algunos síntomas que afectan la salud y la calidad de vida de las poblaciones expuestas a ella (Pope et al., 2004; Rosales-castillo et al., 2001). Lo anterior, se evidencia en los estudios de epidemiología que han sido desarrollados en función de la calidad del aire en los últimos años. En los estudios, se establece una estrecha relación entre el incremento en los niveles diarios de concentración de contaminantes en el aire y el aumento en la mortalidad e ingresos hospitalarios por afecciones respiratorias y cardiovasculares principalmente durante los días siguientes a la exposición (Afroz et al., 2003; Aguiar-Gil et al., 2020; Pope et al., 2016; Prieto C et al., 2007).

2.1.1. Contaminación Atmosférica por NO_x

Los NO_x representan una familia de siete compuestos (Monóxido de dinitrógeno- N₂O, Monóxido de nitrógeno- NO, Dióxido de dinitrógeno - N₂O₂, Trióxido de dinitrógeno- N₂O₃, Dióxido de nitrógeno - NO₂, Tetraóxido de dinitrógeno - N₂O₄, Pentaóxido de dinitrógeno - N₂O₅), siendo el dióxido de nitrógeno (NO₂) y el monóxido de nitrógeno (NO), las formas más predominantes en la atmósfera, generadas principalmente (pero no exclusivamente) por procesos de combustión, tales como calefacción, generación de electricidad y motores de vehículos y barcos (EPA, 1999).

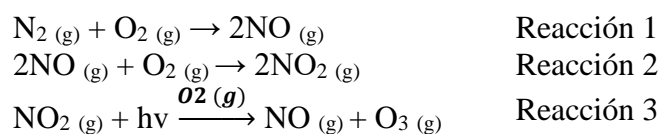
En los procesos de combustión los NO_x pueden ser formados de tres maneras, así:

- **NO_x Termales:** Se da por la fijación de oxígeno y nitrógeno molecular a temperaturas por encima de los 2700 °F. A partir de este punto la formación de estos compuestos aumenta exponencialmente con la temperatura (EPA, 1999; Jarquin López et al., 2011).
- **NO_x Combustibles:** Se genera por la combustión de combustibles que contienen nitrógeno, el cual es oxidado junto con el combustible y posteriormente se transforma en NO_x (EPA, 1999; Jarquin López et al., 2011).
- **NO_x Inmediato:** Formados a partir del nitrógeno molecular en el aire al combinarse con combustible; hasta cierto punto estas condiciones se dan en toda combustión (EPA, 1999).

En la mayoría de las longitudes de onda de la luz, los NO_x son transparentes, por lo que permiten que la mayoría de los fotones atraviesen las moléculas del gas. Esto hace que tengan un periodo de vida en la

atmósfera de por lo menos días. Dado que el NO₂ exhibe algunas características especiales (periodo de vida largo en la atmósfera, efectos en la salud de las personas, mecanismos de formación, capacidad de viajar largas distancias, entre otros), diferenciales de los demás compuestos de nitrógeno en el aire, actualmente es el único que se encuentra regulado por la Agencia de Protección Ambiental -EPA (Por sus siglas en inglés, Environmental Protection Agency). Este contaminante además de tener efectos adversos en la salud de las personas (Caraballo, 2012; H. Guo et al., 2018; Lee et al., 1999), reacciona en la atmósfera para formar lluvia ácida o el conocido ácido nítrico (HNO₃) y el ozono troposférico (O₃), que es el principal constituyente del smog (EPA, 1999).

A partir de la fotorreacción del NO con los COV para producir ozono, el NO₂ es reciclado en la atmósfera, lo que hace que sea un contaminante persistente. En general, las emisiones de NO_x asociadas a procesos de combustión se dan en forma de NO, como consecuencia de las reacciones a altas temperaturas entre el N₂ y O₂ presentes en los combustibles (Reacción 1). El NO posteriormente se transforma rápidamente (alrededor de dos horas), en NO₂ (Reacción 2) que a su vez reacciona con una molécula de oxígeno (O₂) cuando es golpeado por un fotón de energía ionizadora (proveniente de la luz solar) para formar una molécula de ozono (Reacción 3). Cuando esta reacción es llevada a cabo, el NO₂ se transforma en NO que se oxida nuevamente a NO₂. Por lo tanto, la formación de ozono troposférico es el producto de la contaminación tanto de NO_x como de COV (EPA, 1999).



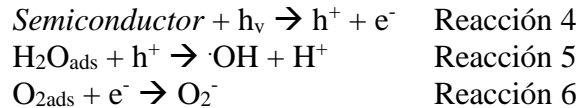
Algunos de los efectos agudos para la salud de los NO_x, referenciados por la Organización Mundial de la Salud (OMS), incluyen: irritación de los ojos (escozor y riego), irritación de la garganta (olor acre, escozor en la nariz y tos), irritación de los pulmones (tos, sibilancias y tórax apretado, dificultad para respirar) y asma provocada en personas con esta afección (OMS, 2011). Por su parte, el NO se propaga a todas las partes del sistema respiratorio debido a su baja solubilidad en el agua (Pastuszka, 2015). De otro lado, la exposición prolongada a concentraciones altas de NO₂ causa (a) edema pulmonar agudo: el líquido del tejido pulmonar dañado se vierte en los espacios de aire y evita que el aire llegue a los pulmones, causando asfixia; y (b) Asma y bronquiolitis obliterante, en la que se producen cicatrices graves en los bronquiolos que se distorsionan y bloquean (Bernstein et al., 2004; Serpone, 2018). En consecuencia, la necesidad de un aire con bajas concentraciones de NO_x es esencial para resguardar en lo posible la salud de las personas y mantener la integridad del medio ambiente circundante. En este sentido, la transformación y reducción de las dos especies principales de NO_x se convierte en una necesidad, dado que además de tener efectos adversos en la salud de las personas, son precursores (con los COV) de contaminantes secundarios peligrosos del aire.

2.2. Fotocatálisis para el tratamiento de ambientes contaminados

2.2.1. Principios básicos de la fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis es un fenómeno con muchos aspectos afines a la fotosíntesis, en el que una sustancia llamada fotocatalizador puede activar procesos de oxidación mediante la acción de la luz natural o artificial, provocando la transformación de sustancias orgánicas e inorgánicas en compuestos menos nocivos (Priya et al., 2021). Es decir, la fotocatálisis acelera los procesos de oxidación, favoreciendo una descomposición más rápida de los contaminantes y evitando así su acumulación (Priya et al., 2021; Truong

et al., 2021). La fotocatalisis utiliza la energía ($h\nu$) proveniente de alguna fuente lumínica, ya sea natural o artificial, para producir las reacciones (Wu et al., 2021). De esta manera, cuando el material es irradiado con luz se produce la excitación de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, generando pares electrón/hueco (e^-/h^+) (Reacción 4). Estos pares electrón/hueco tienen un gran potencial oxidante/reductor y pueden migrar y fijarse en posiciones de la superficie del catalizador (Rodríguez et al., 2005). Los portadores de carga positivos (h^+) al entrar en contacto con moléculas de agua (H_2O) producen radicales hidroxilo ($\cdot OH$) (Reacción 5). Por su parte, los portadores de carga negativa (e^-) al entrar en contacto con O_2 generan el anión radical superóxido, como lo indica la Reacción 6.



De esta manera, la radiación de la luz sobre la superficie del fotocatalizador genera una serie de especies con vida media y reactividad suficiente, para entrar en contacto con los contaminantes orgánicos e inorgánicos, promoviendo su degradación o mineralización parcial (Ver figura 1).

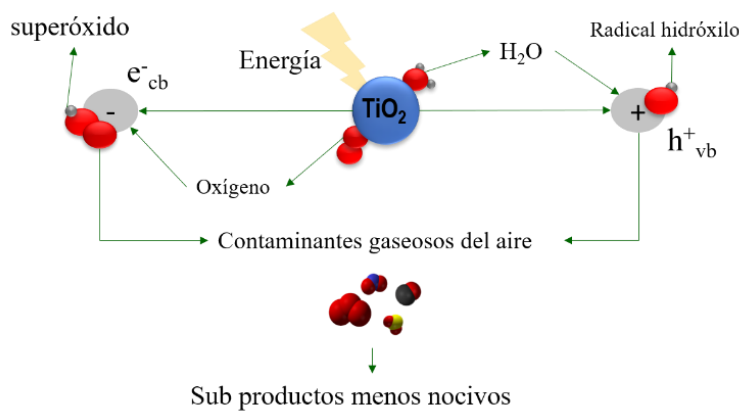


Figura 1. Mecanismos de degradación de contaminantes empleando un compuesto semiconductor. Elaboración propia.

2.2.2. Parámetros que influyen en el proceso fotocatalítico

El proceso de degradación de contaminantes gaseosos mediante fotocatalisis heterogénea está influenciado por numerosos parámetros. A continuación, se presentan algunos de ellos:

- **Intensidad de la luz:** Este parámetro es considerado de importancia, puesto que condiciona la generación de pares electrón/hueco en la superficie del fotocatalizador. En este sentido, se ha reportado que con el aumento de la irradiancia, se aumentan las tasas de conversión de los contaminantes. Esto ha sido atribuido a que mayores valores de irradiancia generan como respuesta una mayor producción de sitios fotoactivos en la superficie del fotocatalizador (Ballari et al., 2011; Si et al., 2021).
- **Concentración del contaminante a degradar:** En estudios sobre oxidación del NO, se ha reportado que al aumentar la concentración, el porcentaje de degradación de este contaminante disminuye. Este resultado ha sido atribuido a que al aumentar la concentración, las moléculas del

gas compiten por los sitios fotoactivos del fotocatalizador. Adicionalmente, se ha reportado que aumentar la concentración del NO tiene como consecuencia un menor porcentaje de mineralización del gas; puesto que el agua de adsorción disponible en la superficie de la muestra puede no ser suficiente para convertir el NO en productos de mineralización (Ballari et al., 2011; Si et al., 2021).

- **Caudal de suministro del contaminante a degradar:** La influencia de este parámetro está directamente relacionada con el tiempo de contacto entre el fotocatalizador y el contaminante a degradar. En este sentido, se ha reportado que en la medida que el flujo aumenta, la tasa de conversión de los contaminantes disminuye; ya que un mayor flujo de suministro del gas contaminante se traduce en un menor tiempo de contacto entre la superficie fotocatalítica y el contaminante (Si et al., 2021).
- **Presencia de oxígeno:** La concentración de oxígeno juega un rol importante en la fotocatálisis, debido a que su estado gaseoso ocupa las vacancias del oxígeno asociadas al titanio. El O₂ puede ser adsorbido en la superficie por medio de la foto adsorción generando radicales superóxidos (O₂⁻) que son considerados de gran importancia en las reacciones fotocatalíticas (Epling et al., 1998; Fujishima et al., 2008)
- **Forma en la que el fotocatalizador es incorporado al sustrato:** en general se reportan dos maneras de incorporar el fotocatalizador al sustrato: mezcla de fotocatalizador con el sustrato y aplicación del fotocatalizador en la superficie del sustrato. Al respecto se ha reportado que la aplicación del fotocatalizador en la superficie del sustrato presentó eficiencias de eliminación del contaminante entre 1.1 a 1.5 veces mayores a las reportadas cuando el fotocatalizador es mezclado con el sustrato (Si et al., 2021). Sin embargo, ensayos de durabilidad del fotocatalizador reportaron que a pesar de que la mezcla del fotocatalizador con el sustrato representa una menor eficiencia de degradación del contaminante, puede ser más constante en el tiempo, puesto que la aplicación del fotocatalizador en la superficie del sustrato puede estar sujeta a factores que afectan su estabilidad como los son los procesos de abrasión (Si et al., 2021).
- **Humedad relativa:** Para este parámetro se ha reportado que aumentos en su porcentaje conducen a resultados negativos en la degradación del NO; puesto que las tasas de conversión de este contaminante disminuyeron con el aumento de la humedad relativa. Esto puede deberse a acumulación de agua en la superficie del fotocatalizador y en consecuencia, competencia de esta con el contaminante por los sitios fotoactivos en la superficie del fotocatalizador (Ballari et al., 2011; Si et al., 2021).

2.2.3. Materiales utilizados en la fotocatálisis

Existen materiales con propiedades idóneas para llevar a cabo procesos de degradación fotocatalítica. Uno de los fotocatalizadores objeto de investigación en los últimos años es el TiO₂ en diferentes formas y preparaciones, pues se ha establecido que las nanopartículas de este compuesto, realizan los procesos de oxidación más eficientes en aplicaciones ambientales (Fujishima et al., 2008) y posee una alta capacidad para absorber fotones y crear portadores de carga bajo radiación UV (Talaiekhosani et al., 2021). El óxido de zinc (ZnO) se considera el segundo fotocatalizador semiconductor más común que se ha utilizado para el tratamiento del aire contaminado y se ha reportado una mayor actividad fotocatalítica en fase acuosa cuando es comparado con el dióxido de titanio. Sin embargo, su estabilidad no es tan alta como la del TiO₂ (Boyjoo et al., 2016).

Otros compuestos semiconductores han sido estudiados en menor medida para el tratamiento de atmósferas contaminadas, como lo son: sulfuro de cadmio (CdS), trióxido de dihierro (Fe₂O₃), oxihidróxido de hierro (III) (FeOOH), sulfuro de cinc (ZnS), entre otros. Muchos de estos materiales se

excitan con luz de contenido energético moderado, absorbiendo parte de la radiación del espectro solar que incide en la superficie terrestre ($\lambda > 310$ nm), lo cual incrementa el interés de dichos materiales para un posible aprovechamiento de la luz solar (Sánchez et al., 2004)

2.2.4. Generalidades del dióxido de Titanio (TiO₂)

El TiO₂ presenta, principalmente, tres formas cristalinas: anatasa, rutilo y broquita. Sin embargo, las fases cristalinas más estudiadas son la anatasa y el rutilo, dado que por sus bandas de valencia 3.23 eV y 3.2 eV, respectivamente, poseen un alto desempeño fotocatalítico que determina la generación de pares electrón/hueco que favorecen la formación de especies reactivas que participan en la degradación de los contaminantes (Talaiekhosani et al., 2021). Debido a que sobre la superficie de la anatasa se forma una mayor densidad de estados localizados y en consecuencia una mayor cantidad de radicales hidroxilos adsorbidos, además de una recombinación más lenta de pares electrón-hueco, su capacidad fotocatalítica bajo radiación UV es mayor que la del rutilo, lo que puede ser útil para la degradación de contaminantes atmosféricos (Fujishima et al., 2008; Hanaor & Sorrell, 2011). Cabe mencionar que es posible obtener otro tipo de estructuras cristalinas a partir de la fase rutilo como las fases subestequiométricas o fases Magnéli (TiO_{2n-1}), en las que n puede variar entre 4 y 12 debido a la reducción de átomos de oxígeno mediante tratamientos térmicos a altas temperaturas en atmósferas inertes y en algunos casos con ayuda de sales y algunos compuestos orgánicos (Tang et al., 2012). Dentro de las aplicaciones estudiadas de estas fases están su uso en electroquímica, electrocatálisis y fotocátalisis con adsorción de luz visible (Tang et al., 2012; Toyoda et al., 2009).

2.2.5. Degradación de compuestos de nitrógeno por acción de la fotocátalisis heterogénea

El mecanismo de oxidación fotocatalítica del NO (ver Tabla 1), se encuentra reportado en numerosas publicaciones, dentro de las que se destacan: Ballari et al., 2010; Si et al., 2021. En todas ellas se habla de la descomposición de NO a NO₂ (Reacción 13 y Reacción 14) y luego del NO₂ a HNO₃, cuando este reacciona con radicales hidroxilo (Reacción 15) durante la activación del fotocatalizador. De otro lado, también se generan reacciones adicionales como la interacción de O₂⁻ con NO para producir NO₃⁻. De esta manera, la concentración inicial de NO puede reducirse a partir de su transformación a otros compuestos que pueden ser eliminados de la atmósfera a partir de reacciones de mineralización.

Tabla 1. Mecanismos de oxidación fotocatalítica del NO. Modificada de Ballari et al., 2010

Activación de la superficie fotocatalítica	$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{h}^+ + \text{e}^-$	Reacción 7
Absorción	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} + \text{site} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$	Reacción 8
	$\text{O}_{2(\text{g})} + \text{site} \rightarrow \text{O}_{2\text{ads}}$	Reacción 9
	$\text{NO}_{(\text{g})} + \text{site} \rightarrow \text{NO}_{\text{ads}}$	Reacción 10
Reacción hueco	$\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}} + \text{h}^+ \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}^+$	Reacción 11
Reacción electrón	$\text{O}_{2\text{ads}} + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^-$	Reacción 12
Reacciones hidroxilo	$\text{NO}_{\text{ads}} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{HNO}_2$	Reacción 13
	$\text{HNO}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{NO}_{2\text{ads}} + \text{H}_2\text{O}$	Reacción 14
	$\text{NO}_{2\text{ads}} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{HNO}_3$	Reacción 15
Reacciones superóxido	$\text{NO}_{\text{ads}} + \text{O}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$	Reacción 16

2.2.6. Dióxido de Titanio en materiales de construcción

El TiO_2 se puede utilizar para cubrir diversos materiales como arena, hormigón y vidrio. Así mismo, puede ser usado en mezclas con cementos, y otros materiales de construcción con propiedades fotocatalíticas (Herrmann, 2005), para su aplicación en fachadas, calles, aceras, cubiertas, entre otros; donde se cuenta con múltiples ejemplos de su aplicación (Bonfond et al., 2016; J. Chen & Poon, 2009a, 2009b; M. V. Diamanti & Pedferri, 2013; Ruot et al., 2009; Synnott et al., 2013).

Las ventajas medioambientales de los productos para la construcción que existen en la actualidad y que contienen dióxido de titanio fotocatalítico, rico en fase anatasa, están enfocadas a la reducción de las concentraciones de NO_x y COV_s que emiten los vehículos que usan combustibles fósiles y que circulan por las ciudades, así como a la disminución en la capacidad de calentamiento del suelo, en especial cuando se trata de pavimentos bituminosos. La interacción del dióxido de titanio con los morteros y los pavimentos bituminosos también proporciona propiedades como la capacidad auto limpiante y bactericida. Además, puede permitir la obtención de materiales compuestos con desempeños mecánicos superiores a aquellos que no contienen TiO_2 , aumentar su durabilidad y mejorar el control de las fisuras (M. V. Diamanti et al., 2013; Hernández-Rodríguez et al., 2019; Yang et al., 2018)

Dentro de los estudios más conocidos acerca de recubrimientos en los que se incorporó nanopartículas de TiO_2 , para aplicaciones en fotocatalisis se destacan los realizados a las pinturas de base orgánica y las de base mineral, y en menor proporción los recubrimientos elaborados mediante proyección térmica que se muestra como una alternativa en la elaboración de este tipo de recubrimientos.

3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Para el año 2012, la Organización Mundial de la Salud -WHO (Por sus siglas en inglés, *World Health Organization*) informó que la contaminación del aire exterior fue responsable de la muerte prematura de unos 3,7 millones de personas y una de cada 8 muertes prematuras en el mundo está relacionada con la exposición a la contaminación del aire (WHO, 2014). Por tanto, la contaminación atmosférica es considerada uno de los mayores riesgos ambientales y para la salud de las personas (Fang et al., 2019; Horne et al., 2018) y su reducción se hace un factor primordial para la protección de los ecosistemas y la salud pública. Además, en los últimos años, las ciudades han venido desarrollando estrategias para analizar problemas de contaminación atmosférica; dentro de las que se encuentran principalmente las estrategias de diagnóstico, y prevención y control de la contaminación atmosférica que están más encaminadas al aumento de la capacidad técnica para el monitoreo de la calidad del aire, al mejoramiento de procesos para incrementar el desempeño ambiental y al control de emisiones al final del tubo (Oh et al., 2020; Theinnoi et al., 2021). Sin embargo, a pesar de esto, se ha encontrado que muchos países carecen de mecanismos científicos para la reducción de la contaminación del aire una vez estos han sido emitidos (H. Wang & Zhao, 2018).

Por tanto, el conocimiento de técnicas para la degradación de contaminantes atmosféricos se hace importante a fin de reducir los efectos dañinos que esta causa sobre el medio ambiente y la salud humana. En este sentido, la fotocatalisis heterogénea puede ser una alternativa de mitigación ya que esta acelera los procesos normales de oxidación de la naturaleza, en los cuales se pueden transformar sustancias tóxicas en otros compuestos menos nocivos para la salud de las personas (Ao et al., 2004; Fujishima et al., 2008; Suzuki et al., 2015). De allí que, el conocimiento de los procesos químicos que se generan entre las superficies de materiales recubiertos con TiO_2 y los contaminantes atmosféricos gaseosos representan un

nuevo abanico de posibilidades para ser empleados tanto en edificaciones nuevas como antiguas, lo que daría lugar a superficies de descontaminación en ciudades con niveles elevados de contaminación atmosférica, especialmente en territorios ubicados en zonas ecuatoriales, debido a que su localización proporciona condiciones de exposición a luz ultravioleta en periodos de alrededor de 12 horas por día a lo largo del año.

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo General

Evaluar la degradación de los contaminantes gaseosos del aire mediante fotocátalisis heterogénea utilizando diferentes recubrimientos de TiO_2 con variaciones en sus porcentajes de anatasa y rutilo.

4.2. Objetivo Específicos

- Evaluar la eficiencia de degradación de gases contaminantes del aire mediante fotocátalisis heterogénea utilizando diferentes recubrimientos de TiO_2 .
- Evaluar la eficiencia de degradación de los diferentes recubrimientos respecto a su composición (Fases polimórficas del TiO_2).
- Determinar el recubrimiento con mejor desempeño para la degradación de los contaminantes atmosféricos gaseosos.

5. METODOLOGÍA

5.1. Muestras de TiO_2 evaluadas

Se evaluaron recubrimientos de TiO_2 depositados en ladrillos por proyección térmica (Figura 2A), elaborados por El Grupo de Investigaciones Pirometalúrgicas y de Materiales – GIPIMME de la universidad de Antioquia (Arias, 2021). Para esto, se utilizó como materia prima partículas nanométricas de TiO_2 , que están constituidas casi en su totalidad por la fase anatasa correspondientes a la referencia US-Research Nanomaterials. Adicionalmente, con el fin de comparar la respuesta fotocatalítica de los recubrimientos de TiO_2 elaborados mediante proyección térmica con la de nanopartículas de TiO_2 , con aproximadamente 100 % en peso de anatasa (Figura 2B) y aproximadamente 100 % en peso de rutilo (Figura 2C), se elaboraron muestras prensadas de anatasa y rutilo a partir de polvos nanométricos de TiO_2 US-Research Nanomaterials. También se realizaron ensayos empleando el sustrato (ladrillo) en el cual fueron depositados los diferentes tipos de recubrimientos (Figura 2D).

Los recubrimientos elaborados, así como los polvos prensados de Anatasa y Rutilo fueron caracterizados en sus fases cristalinas mediante Difracción de Rayos X; donde se encontró que en los polvos prensados de anatasa las fases cristalinas corresponden casi en su totalidad a anatasa, acompañada por unas trazas de un compuesto de azufre asociado a SO_3 y cuyo porcentaje en peso en la muestra corresponde al $0.38 \pm 0.02\%$. En cuanto a los prensados de polvos de rutilo, se encontró que están constituidos en un $94.6\% \pm 7.1\%$ en peso por rutilo, $1.2 \pm 0.2\%$ por anatasa y $4.1 \pm 4.9\%$ por titanio de calcio. Los resultados obtenidos para los recubrimientos se presentan en la tabla 2, en la cual puede observarse que las muestras

se encuentran compuestas por dióxido de titanio en sus fases anatasa y rutilo y por otra fase polimorfa del dióxido de titanio (Ti_nO_{2n-1}).

Tabla 2. Caracterización de las fases cristalinas presentes en los recubrimientos (Arias, 2021).

Código de la muestra	Contenido de fases cristalinas (% en peso)		
	Anatasa	Rutilo	Ti_nO_{2n-1}
R 8-O	13.1±0.0	40.2±5.3	46.7±6.4
R 10-O	11.8±0.0	44.1±6.4	44.1±6.4
R 12-O	8.9±0.0	35.9±2.8	55.2±6.3
R 9-N	15.3±0.0	13.1±0.9	71.6±4.9

Estas muestras fueron puestas al servicio de este trabajo de maestría en el marco de un proyecto de investigación realizado por la Universidad EAFIT, la Universidad de Antioquia, la Ladrillera San Cristóbal y cofinanciado por Minciencias – Contrato RC 657 de 2018.

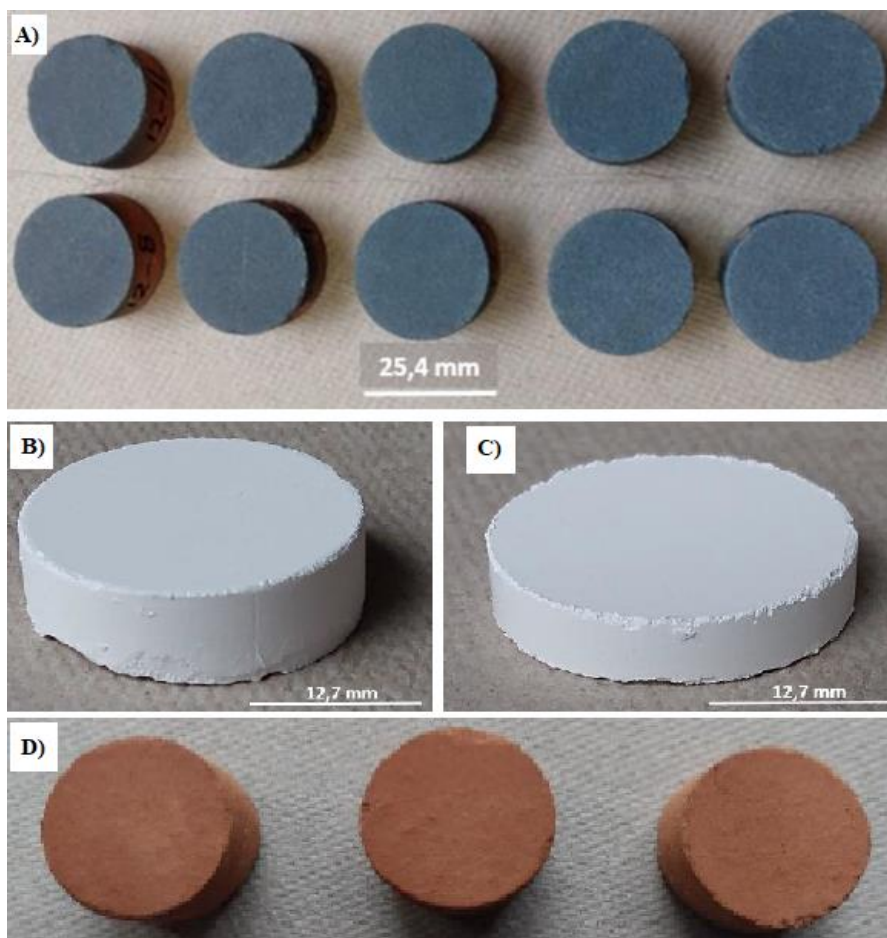


Figura 2. Muestras representativas de los recubrimientos depositados mediante proyección térmica y de las pastillas de referencia fabricadas a partir de nanopartículas de TiO_2 . **A)** Recubrimientos **B)** Anatasa **C)** Rutilo (Arias, 2021).

5.2. Montaje experimental y procedimiento para la evaluación de la degradación del NO

El método estándar para la evaluación de la degradación del NO mediante fotocatalisis heterogénea es la norma ISO-22197:2007. Teniendo en cuenta esto, se construyó un montaje experimental con una entrada de gas contaminantes previamente diluida, empleando un calibrador de dilución dinámico de referencia TELEDYNE – MODEL T700 (Ver figura 3). En este montaje experimental el gas contaminante es diluido empleando un cilindro de gas de concentración conocida y aire zero como dilutor. Posteriormente, el flujo de NO diluido se divide en dos flujos, uno de ellos continúa seco hacia el reactor y el otro pasa a través de un humidificador. Este flujo es regulado con una válvula de ajuste fino para obtener la humedad deseada.

Una vez el gas contaminante está en contacto con el material fotocatalítico irradiado, sale del reactor y su concentración es medida al final del sistema con un analizador HORIBA APNA – 370 (Previamente calibrado con gases de concentración estándar conocida), que arroja las mediciones de NO y del NO₂ que se genera como subproducto de las reacciones del NO cuando entra en contacto con el material fotocatalítico irradiado. Finalmente, los parámetros ambientales del gas: humedad y temperatura, fueron medidos empleando sensores ubicados al interior del reactor (Sensor de humedad de referencia HH-4021-002 y sensor de temperatura de referencia LM 335).

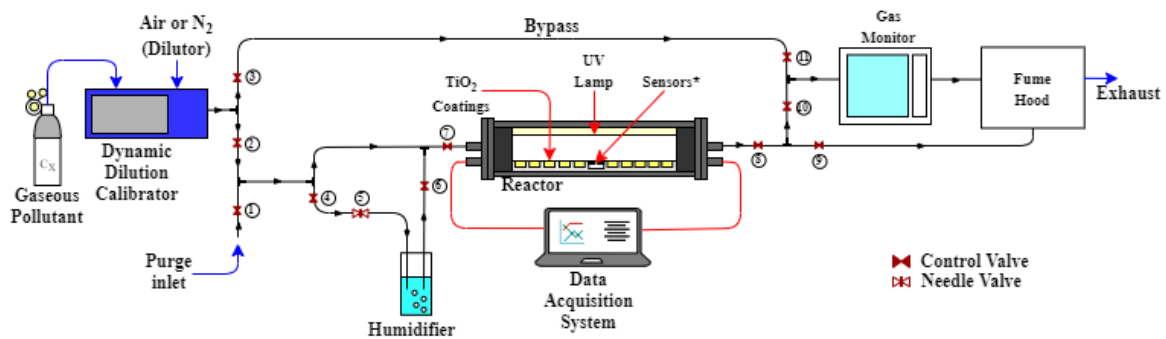


Figura 3. Montaje experimental para la evaluación de la degradación fotocatalítica del NO

Una vez se inició el suministro del gas contaminante, y el valor reportado por el analizador de gases fue igual al valor de la concentración inicial, la fuente de radiación UV fue encendida. Posterior a esto, y para evaluar la estabilidad de las reacciones de degradación del NO, el gas fue suministrado de manera continua por un periodo de tiempo de 6 min. Una vez transcurrido este tiempo la fuente de radiación fue apagada. Adicionalmente, y para verificar la reproducibilidad de los ensayos y la estabilidad del sistema, este procedimiento fue repetido por triplicado.

La tabla 3 muestra las principales características, dimensiones y condiciones de operación de la configuración de prueba, empleada para realizar los ensayos de degradación del NO.

Tabla 3. Principales características y condiciones de funcionamiento del montaje experimental

Parámetro	Condición de operación
<i>Reactor</i>	
Longitud	330mm
Ancho	33mm
Altura	5mm
Volumen	54450mm ³
<i>Muestras de TiO2 evaluadas</i>	
Diametro muestras de TiO2	25.4mm
Área	39.9mm ²
<i>Lamparas UV</i>	
Potencia de entrada	1-3 W
Longitud de onda de emisión	364-386 nm
<i>Operación del reactor</i>	
Humedad Relativa	50%
Flujo de contaminante	2.5 L/min
Concentración inicial NO	208 ppb
Flujo de Irradiancia	10 W/m ²
Longitud de onda	374 nm
Número de muestras por ensayo	8
Área fotocatalítica	319.19 mm ²

5.3. Balance de nitrógeno en el sistema reactor

Teniendo en cuenta que en el análisis de balance de masas para las moléculas de nitrógeno a la entrada del reactor, deben ser iguales a las salidas de nitrógeno del mismo y teniendo en cuenta los mecanismos de degradación presentados en la tabla 1, se realizó el balance de masas correspondiente del sistema, en términos del compuesto en mención. Para ello, emplea el siguiente esquema conceptual de entradas y salidas:

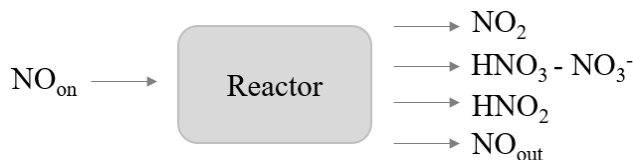


Figura 4. Esquema conceptual de entradas y salidas del reactor de compuestos de nitrógeno.

A partir de lo reportado en la literatura por investigaciones como las de Ballari et al., 2010, el HNO₂ es considerado un compuesto inestable y que se degrada rápidamente a HNO₃-NO₃⁻, se asume que el nitrógeno asociado a este compuesto a la salida del reactor es cercano a cero, para ello, se establecieron las siguientes expresiones de balance de masas asociadas al nitrógeno:

$$N(\text{NO}_{\text{in}}) = N(\text{NO}_2) + N(\text{HNO}_3\text{-NO}_3^-) + N(\text{NO}_{\text{out}})$$

$$N(\text{HNO}_3\text{-NO}_3^-) = N(\text{NO}_{\text{in}}) - N(\text{NO}_2) - N(\text{NO}_{\text{out}})$$

Donde:

N(NO_{on}) moles de nitrógeno asociadas a la concentración de NO a la entrada del reactor en (mol N/cm³);
N(NO₂) moles de nitrógeno asociadas a la concentración de NO₂ medida a la salida del reactor en (mol N/cm³);
N(NO_{out}) moles de nitrógeno asociadas a la concentración de NO medidas a la salida del reactor

en (mol N/cm³) y finalmente N(HNO₃-NO₃⁻) moles de nitrógeno calculadas para la generación de nitratos por las reacciones de degradación fotocatalítica en (mol N/cm³).

6. RESULTADOS Y ANÁLISIS

6.1. Degradación del monóxido de nitrógeno

En la atmósfera ocurren procesos de transformación de los NO_x en presencia de radiación ultravioleta en los que se destruyen y forman el NO, NO₂ y NO_x. Esto ha sido reportado en algunas investigaciones (Ballari et al., 2011); por lo que se hace importante evaluar el efecto de la radiación ultravioleta en la concentración inicial del gas que fue suministrado al reactor.

La figura 5 muestra el comportamiento de la concentración de NO empleando muestras de ladrillo sin recubrir. Inicialmente puede observarse que la concentración de NO no presenta variaciones considerables cuando la lámpara UV es encendida y posteriormente apagada, presentandose un coeficiente de variación de la concentración de NO en esos intervalos de tiempo de 0.002%, que indica que la concentración permanecio en rangos de valores de 208±0.5ppb, por lo que puede deducirse que para los ensayos llevados a cabo, la degradación del gas no está influenciada por procesos de fotodegradación asociados a la sola radiación de las lamparas UV.

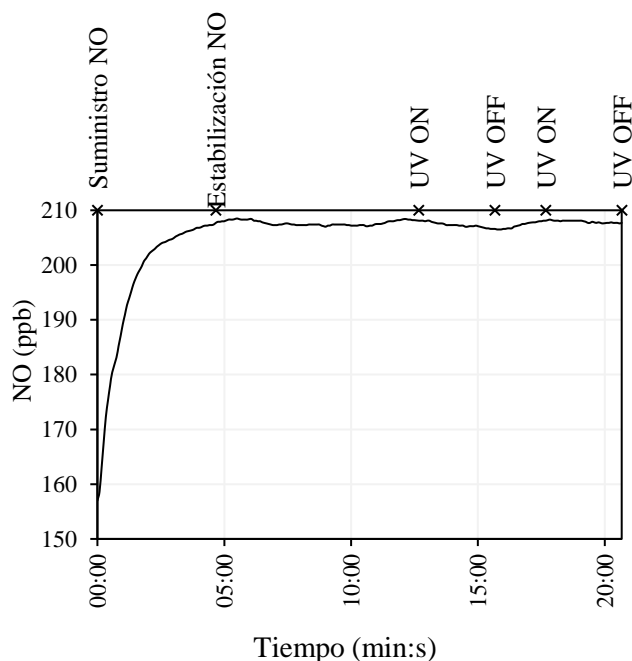
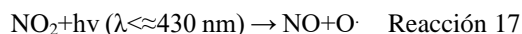
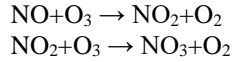


Figura 5. Evaluación de la foto degradación del NO empleando una muestra de ladrillo limpio sin recubrir con TiO₂.

La fotodegradación de los NO_x ha sido reportada en otros estudios de degradación de este contaminante; y el proceso por el cual esta fotodegradación se presenta se denomina “ciclo de Leighton”, que comienza con la fotólisis del NO₂ bajo la influencia de luz UV (Reacción 17) y sigue las siguientes reacciones (Ballari et al., 2011):



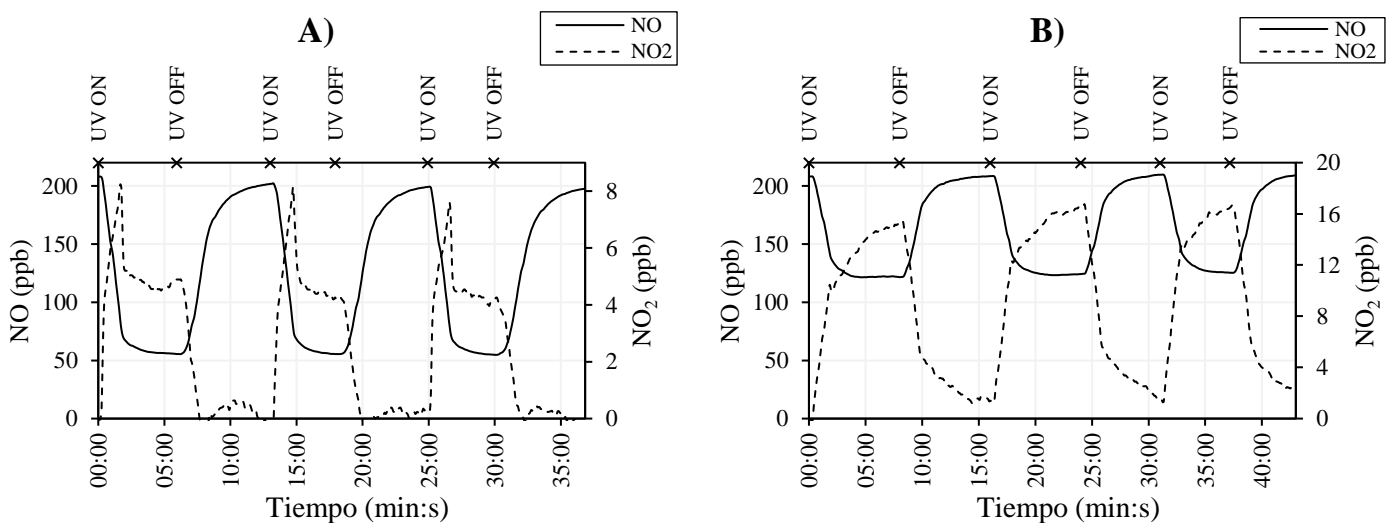


Reacción 19
Reacción 20

Para el caso de esta investigación, dicha foto degradación no fue reportada, y esto se atribuye a que para los ensayos, la alimentación de NO_x fue realizada empleando NO y como se mencionó anteriormente el ciclo de Leighton inicia con la fotólisis del NO_2 . Sin embargo, es de anotar que se espera que como subproducto de las degradaciones del NO se obtenga la formación de NO_2 en el reactor, por lo que puede que las reacciones asociadas al este ciclo ocurran; y en caso que se desee estudiar si este proceso tienen lugar una vez se hayan dado procesos de formación del NO_2 asociados a la fotocatalisis del NO , será necesaria la incorporación de parámetros y mediciones adicionales como lo puede ser la determinación de la formación de ozono en el reactor, en consecuencia con las reacciones asociadas al ciclo de Leighton.

La figura 6 muestra el comportamiento de la concentración de NO una vez la fuente de radiación es encendida y el restablecimiento de esta cuando la fuente es apagada. Puede observarse un descenso paulatino de la concentración del NO , hasta llegar a un valor de concentración que es aproximadamente constante y que se presenta para todos los casos en un periodo cercano a los 2 minutos. Tanto los recubrimientos como los prensados de anatasa y rutilo presentan actividad fotocatalítica, con degradaciones del NO cuando la fuente de radiación es encendida y restablecimiento de su concentración inicial cuando esta es apagada.

Adicionalmente, puede observarse que el sistema reactor y los procesos que ocurren en él son estables, puesto que se observa un patrón de degradación aproximadamente igual cuando la fuente de radiación es encendida y apagada en diferentes ocasiones; llegando a concentraciones de degradación del NO similares en todos los momentos en los que la luz UV es encendida y restableciéndose a valores similares y cercanos a la concentración inicial del NO en los momentos en los que la luz UV es apagada. De manera similar ocurre con los patrones de generación del NO_2 , para los cuales la concentración aumenta en la medida en que la concentración de NO disminuye y posteriormente se reducen y llegan a valores cercanos a 0 ppb cuando la lámpara UV es apagada (Figura 6).



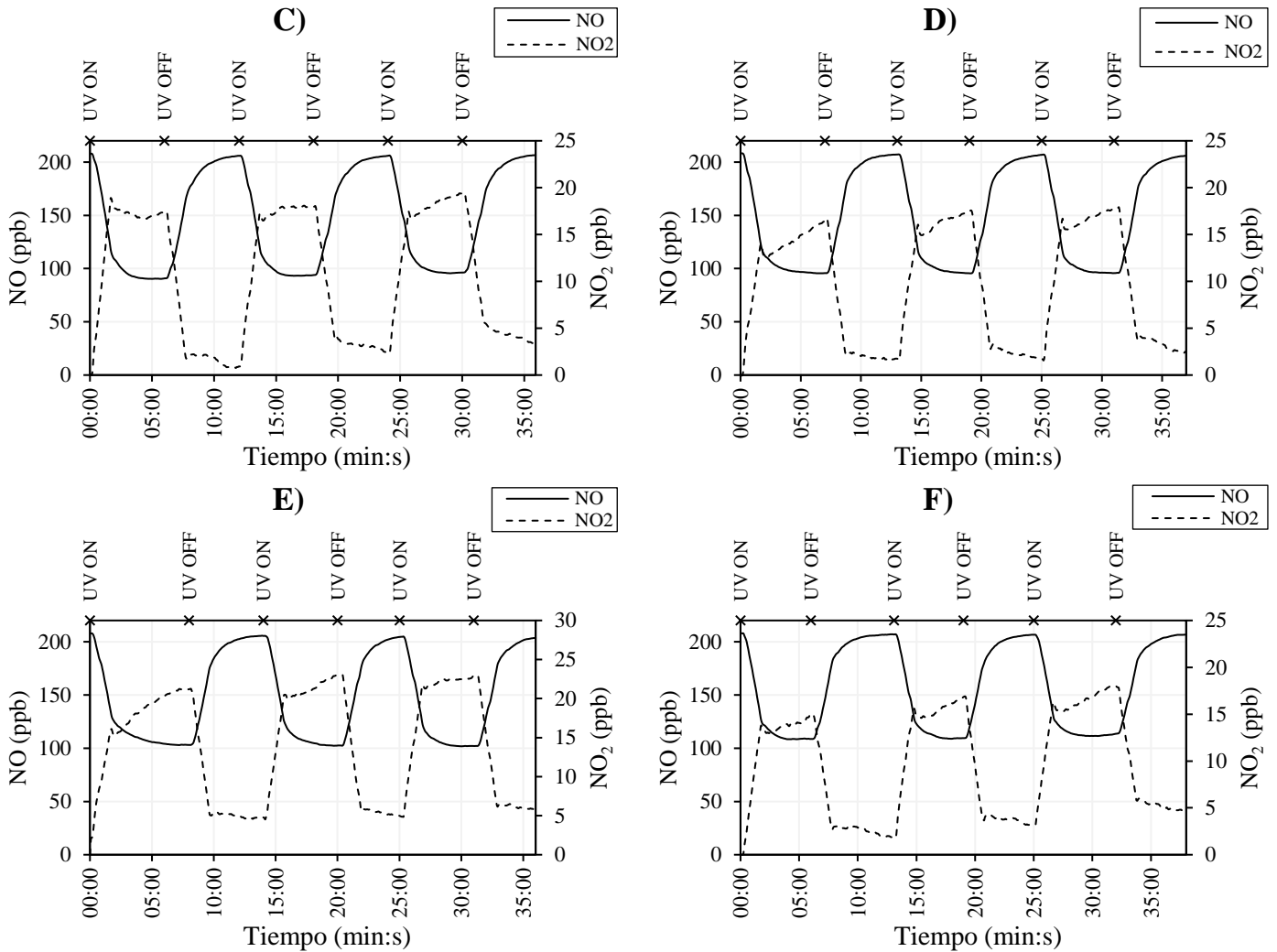


Figura 6. Degradación fotocatalítica del NO y formación de NO₂ para las diferentes muestras empleadas. **A)** Prensados de anatasa **B)** Prensados de Rutilo **C)** Recubrimiento R 8-O **D)** Recubrimiento R 10-O **E)** Recubrimiento R 12-O **F)** Recubrimiento R 9-N.

En los ensayos de degradación del NO, los prensados de anatasa reportaron la mayor transformación del contaminante, con un valor de NO medido al final del sistema de 56.5ppb y una eficiencia promedio de degradación del NO del 72.8%; y los prensados de rutilo reportaron la menor degradación con un valor de NO de 121.7ppb para una eficiencia promedio de degradación del 41.5%. Por su parte, para los recubrimientos evaluados las eficiencias de degradación promedio van desde el 47.89% al 57.2%, siendo el recubrimiento R 8-O el que presentó una mayor degradación con un 57.82% y una concentración de NO medida al final del sistema de 90.7ppb; y el recubrimiento R 9-N el que presentó una menor degradación con una eficiencia de degradación promedio del NO del 47.89% y una concentración de 108.6ppb (Ver figura 6 y 7).

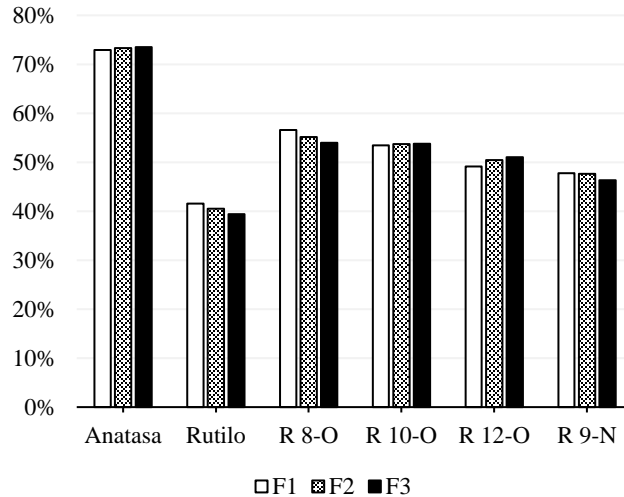


Figura 7. Eficiencias de degradación del NO cuando la fuente de radiación es encendida. F1 (Primer encendido UV), F2 (Segundo encendido UV), F3 (Tercer encendido UV).

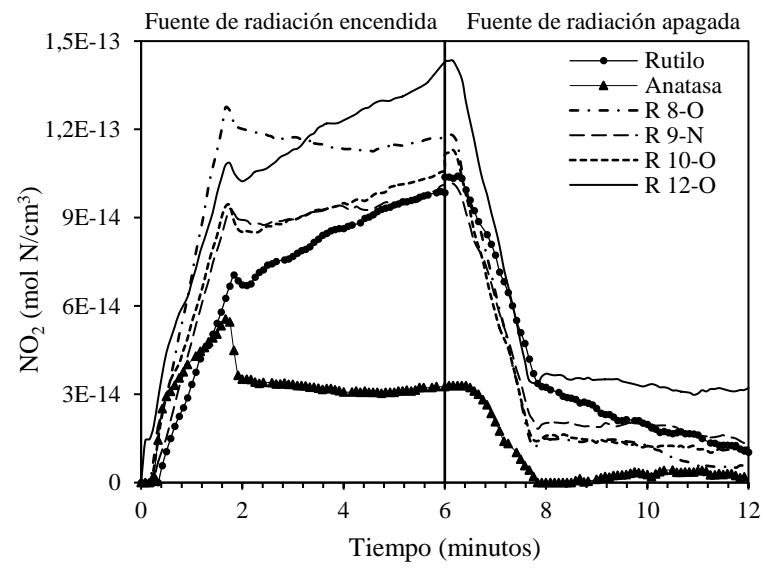
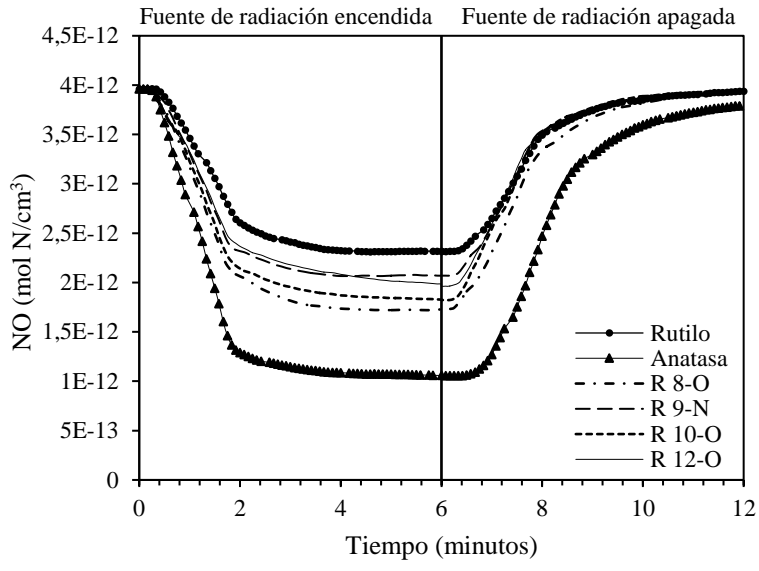
6.2. Generación de subproductos asociados a la degradación fotocatalítica del NO

El mecanismo de oxidación fotocatalítica de NO_x ha sido reportado en varias publicaciones (Ballari et al., 2011; Devahasdin et al., 2003; H. Wang et al., 2007). En ellas se presenta la oxidación del NO a NO_2 y luego de NO_2 a $\text{HNO}_3\text{-NO}_3^-$ debido al ataque del radical hidróxilo y superóxido generado por la etapa de activación del fotocatalizador. En la figura 8, se presenta el balance de masas de nitrógeno asociado a la mineralización de la concentración inicial de NO; y puede observarse que bajo las condiciones de operación del sistema reactor se genera NO_2 como subproducto. Esto indica que las reacciones fotocatalíticas y las reacciones homogéneas que puedan darse asociadas al ciclo de Leighton no pueden convertir completamente el NO en nitratos. Por su parte, los polvos prensados de Anatasa (que presentaron el mayor porcentaje de transformación del NO) fueron los que presentaron un menor valor de nitrógeno asociado al NO_2 (3.08×10^{-14} mol N/ Cm^3) a la salida del reactor, y en consecuencia presentaron una mineralización más completa con valores de nitrógeno resultantes del balance de masas mayores (en promedio 2.85×10^{-12} mol N/ Cm^3) (Figura 8).

Teniendo en cuenta los porcentajes de mineralización asociados a la degradación del NO de cada una de las muestras evaluadas puede afirmarse que los polvos de anatasa presentaron un mayor rendimiento en la conversión del contaminante. Siendo el recubrimiento que presentó el mayor porcentaje de degradación del NO y el mayor porcentaje de mineralización completa asociada a dicha degradación. Para los recubrimientos se encontró, que presentan porcentajes de mineralización completa similares y que van desde el 93.3% al 95.4%. Sin embargo, a pesar de esto es necesario tener en cuenta que estos valores de mineralización completa están asociados a porcentajes de degradación diferentes (Figura 9).

A)

B)



C)

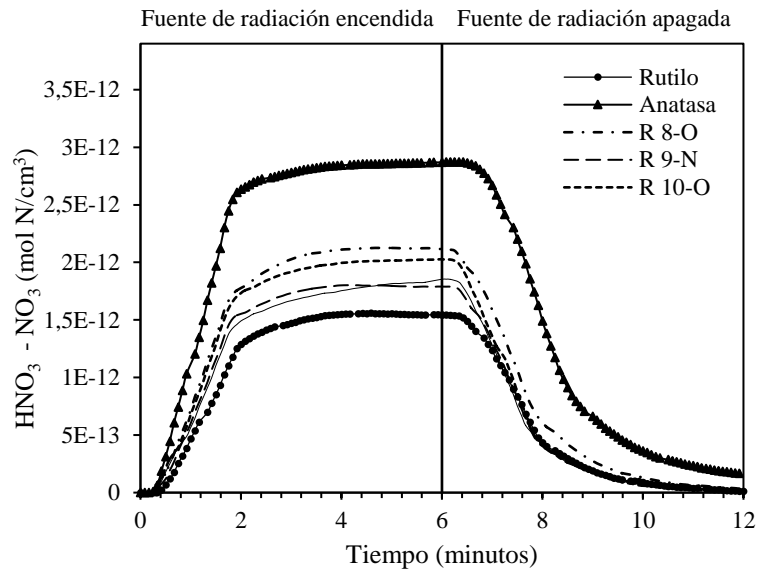


Figura 8. Degradación del nitrógeno asociado al NO y generación de subproductos del proceso de mineralización del nitrógeno. **A)** Degradación del nitrógeno asociado al NO **B)** Mineralización parcial del nitrógeno asociado al NO₂ como subproducto de la degradación del NO **C)** Mineralización parcial del nitrógeno asociado al HNO₃-NO₃⁻ como subproducto de la degradación del NO.

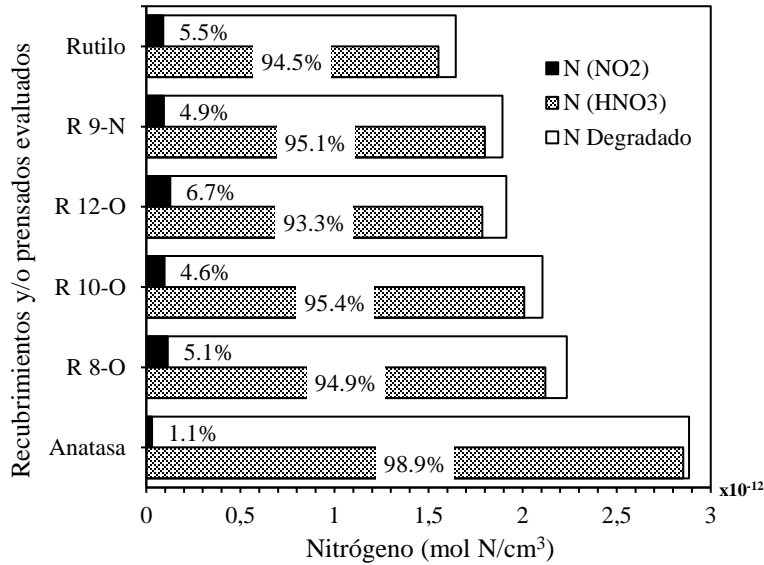


Figura 9. Porcentajes de mineralización parcial (N NO₂) y mineralización total (N HNO₃-NO₃⁻) asociados a la degradación fotocatalítica del NO para cada una de las muestras evaluadas.

6.3. Relación porcentaje de degradación y composición del fotocatalizador para los diferentes recubrimientos

Los resultados obtenidos para el porcentaje de degradación del NO con respecto a la composición de cada uno de los recubrimientos, evidencian que en general cuanto mayor es el porcentaje en peso de la fase polimorfa del TiO₂ (Ti_nO_{2n-1}) menor es el porcentaje de degradación del NO y por el contrario, cuando el porcentaje de TiO₂ en sus fases Anatasa+Rutilo presenta sus mayores valores, el porcentaje de degradación del NO en general también es mayor (Figura 10A).

Para el caso de las variaciones en el porcentaje en peso de Rutilo de cada uno de los recubrimientos, se encontró que los mayores valores de degradación del NO, se presentaron cuando el porcentaje de esta fase fue mayor y el menor porcentaje de degradación fue presentado por el recubrimiento con el menor porcentaje en peso de esta fase (R 9-N, con un porcentaje de rutilo de 13.1%). De manera similar, puede observarse que en general el porcentaje de degradación del NO aumenta cuando el porcentaje de anatasa también lo hace, y se evidencia que para los recubrimientos R 12-O, 10-O y 8-O, variaciones entre el 1.3% y 2.9% del porcentaje en peso de anatasa, presentan variaciones en el porcentaje de degradación del NO que van desde el 48.3% al 56.4% (Figura 10A).

A diferencia de los demás recubrimientos, y a pesar de tener un mayor porcentaje de anatasa, el recubrimiento R 9-N presenta el menor porcentaje de degradación. Sin embargo, como ya se había mencionado anteriormente este recubrimiento posee el menor porcentaje en peso de rutilo y el mayor porcentaje en peso de fase Ti_nO_{2n-1} (Ver figura 10A). Por lo tanto, puede presumirse que las relaciones sinérgicas entre los porcentajes en peso de las diferentes fases tienen un efecto en el porcentaje de degradación del NO.

Lo antes indicado, también puede evidenciarse en los resultados encontrados de porcentaje de degradación con respecto a la relación anatasa/rutilo de los diferentes recubrimientos. Por ello, puede observarse un patrón general de aumento en el porcentaje de degradación del NO cuando esta relación aumenta. Sin embargo, al igual que en las relaciones anteriores el recubrimiento R 9-N presenta un patrón diferente (Figura 10B).

Es de anotar que este recubrimiento es el que posee mayor variabilidad en cuanto al contenido en peso de la fase rutilo. Por su parte, los recubrimientos R 12-O, R 10-O y R 8-O poseen variaciones de esta fase que nos superan el 8.2%. Sin embargo, el recubrimiento R 9-N presenta una variación del 22.8% con respecto al recubrimiento R 12-O, del 27.1% con respecto al recubrimiento R 8-O y del 31% con respecto al recubrimiento 10-O. Por su parte, el recubrimiento 8-O fue el que presentó un mayor porcentaje de degradación, siendo este el recubrimiento que posee una mayor relación anatasa/rutilo y mayor contenido en peso de anatasa (Después del recubrimiento 9-N).

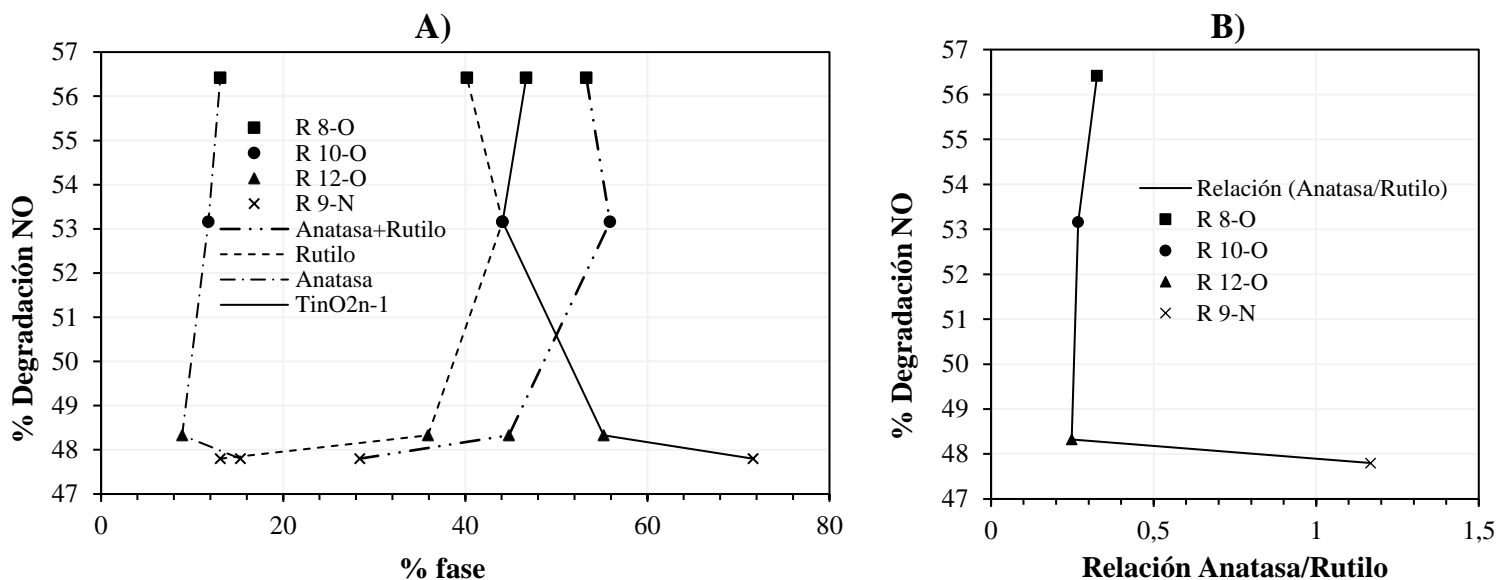


Figura 10. Degradación del NO en relación con la composición de las muestras evaluadas. **A)** Degradación del NO con respecto a las fases cristalinas del TiO_2 **B)** Degradación del NO asociado a la relación Anatasa/Rutilo de las muestras evaluadas.

A menudo, la anatasa se considera una de las fases más activas del TiO_2 (Hurum et al., 2003; Su et al., 2011). Sin embargo, existen estudios que muestran una actividad similar o incluso mayor para el rutilo (Tarasov et al., 2017; Vásquez et al., 2015). En este sentido, uno de los materiales en polvo del TiO_2 más empleado en investigaciones (Degussa P25) consiste en una mezcla de anatasa-rutilo (Su et al., 2011). Por lo que las investigaciones asociadas a la sinergia de estos dos componentes empezó a ser estudiada por diversos autores (Hurum et al., 2003; Ohno et al., 2001; Su et al., 2011). Sin embargo, a pesar de la gran cantidad de estudios publicados para este tema, aun no se llega a un consenso de la actividad fotocatalítica asociada a la relación anatasa-rutilo (Su et al., 2011). Para el caso de esta investigación, aunque se presume que la relación anatasa-rutilo pudo ser un factor influyente en la degradación fotocatalítica presentada para las muestras evaluadas, es necesario realizar más estudios que soporten esta premisa.

Dado que la anatasa y el rutilo han sido las fases del TiO_2 más estudiadas y reportadas, se realizaron evaluaciones de sus polvos prensados para compararlas con los recubrimientos como materiales de referencia y se obtuvo en congruencia con la literatura que los polvos de anatasa presentaron mayor fotoactividad en contraste con los polvos de rutilo y los recubrimientos. A pesar de esto, la opción de emplear prensados de anatasa como material fotocatalítico en aplicaciones de descontaminación ambiental reales no es viable, puesto que como se ha mencionado en otros estudios, la adición de polvos de TiO_2 , ya sea en mezcla con materiales de construcción o depositado de manera superficial en ellos, trae consigo desventajas como lo son la disminución en la actividad fotocatalítica debido a la mezcla o la

susceptibilidad de abrasión cuando este es depositado como polvo en superficies y en consecuencia tiempos limitados de actividad fotocatalítica (Si et al., 2021). Por tanto, la elaboración de recubrimientos mediante proyección térmica con propiedades fotocatalíticas representa una opción viable a largo plazo, ya que dentro de las principales características de este tipo de recubrimientos, se pueden citar su aporte de dureza y su capacidad de mejorar la resistencia al desgaste y la corrosión de sustratos (Gardon & Guilemany, 2014). Adicionalmente, mediante esta técnica pueden obtenerse recubrimientos de grandes dimensiones y con diversas geometrías, convirtiéndose en un proceso que puede desplazarse fácilmente a diferentes lugares (Ver figura 10) (Boulos et al., 2021; Pawlowski, 2008).



Figura 10. Aplicación de recubrimiento mediante técnica de proyección térmica. Fuente propia.

Todos los recubrimientos elaborados mediante la técnica de proyección térmica mostraron actividad fotocatalítica, siendo la muestra R 8-O la que presentó una mayor eficiencia en la transformación del NO, seguida de las muestras R 10-O, R 12-O y R 9-N. Por lo que puede concluirse respecto a los resultados de esta investigación que la muestra R 8-O podría ser la más apropiada para ser empleada en aplicaciones ambientales de degradación de contaminantes. Sin embargo, es necesario complementar los resultados obtenidos con análisis técnico-económicos y demás evaluaciones de la respuesta de la actividad fotocatalítica de este recubrimiento en condiciones de intemperie.

7. CONCLUSIONES

La degradación obtenida teniendo en cuenta las condiciones de evaluación de los ensayos, pueden considerarse reproducibles, con patrones que fueron similares cuando la fuente de radiación fue encendida y apagada. Esto supone que las muestras podrán sostener reacciones de oxidación constantes en caso de llegar a ser empleado en aplicaciones ambientales de degradación del NO.

Todas las muestras evaluadas presentaron actividad fotocatalítica y pueden ser potencialmente útiles para ser usadas en la transformación del NO en atmosferas contaminadas.

La actividad fotocatalítica fue mayor para los prensados de anatasa en contraste con los prensados de rutilo y los recubrimientos elaborados mediante la técnica de proyección térmica. Sin embargo, aunque los recubrimientos presentaron menor actividad fotocatalítica que los prensados de anatasa, estos

recubrimientos pueden ser empleados en aplicaciones ambientales como una opción viable y estable en el tiempo, debido a las características de elaboración que emplea la técnica de proyección térmica.

El recubrimiento R8-O fue el que presentó una mayor eficiencia en la transformación del NO con degradaciones de este contaminante del 57.8% y porcentajes de mineralización parcial del 5.1% y mineralización total del 94.9%.

Al parecer la relación anatasa-rutilo pudo ser un factor influyente en la degradación fotocatalítica presentada para las muestras evaluadas. Sin embargo, es necesario realizar más estudios que soporten esta premisa.

8. TRABAJO FUTURO

- Realizar ensayos de actividad fotocatalítica en condiciones de intemperismo para probar la eficiencia del material en condiciones reales.
- Realizar la evaluación de la actividad fotocatalítica variando algunas condiciones de los ensayos como lo es el flujo de gas contaminante y su concentración. Esto permitirá caracterizar algunos parámetros de importancia como lo son los parámetros cinéticos de degradación del gas contaminante empleando el material fotocatalítico.
- Realizar ensayos de evaluación de la actividad fotocatalítica por periodos de tiempo más prolongados para evaluar si existe un posible efecto de saturación de subproductos en la superficie del material fotocatalítico.
- Realizar la evaluación de la actividad fotocatalítica para otros contaminantes del aire.
- Realizar estudios que permitan evaluar de mejor manera la sinergia entre el porcentaje de degradación del contaminante y el contenido de las fases de dióxido de titanio presente en los recubrimientos.

REFERENCIAS

- Afroz, R., Hassan, M. N., & Ibrahim, N. A. (2003). Review of air pollution and health impacts in Malaysia. *Environmental Research*, 92(2), 71–77. [https://doi.org/10.1016/S0013-9351\(02\)00059-2](https://doi.org/10.1016/S0013-9351(02)00059-2)
- Aguiar-Gil, D., Gómez-Peláez, L. M., Álvarez-Jaramillo, T., Correa-Ochoa, M. A., & Saldarriaga-Molina, J. C. (2020). Evaluating the impact of PM_{2.5} atmospheric pollution on population mortality in an urbanized valley in the American tropics. *Atmospheric Environment*, 224(June 2019). <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117343>
- Ao, C. H., Lee, S. C., Zou, S. C., & Mak, C. L. (2004). Inhibition effect of SO₂ on NO_x and VOCs during the photodegradation of synchronous indoor air pollutants at parts per billion (ppb) level by TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49(3), 187–193. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.12.011>
- Arias, Jhoman; DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS NANOESTRUCTURADOS DE TiO₂ POR MEDIO DE PROYECCIÓN TÉRMICA SOBRE SUSTRATOS DE ARCILLA ROJA PARA APLICACIONES EN FOTOCATÁLISIS; Universidad de Antioquia (Medellín), febrero de 2021

- Ballari, M. M., Hunger, M., Hüsken, G., & Brouwers, H. J. H. (2010). NO_x photocatalytic degradation employing concrete pavement containing titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 95(3–4), 245–254. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.01.002>
- Ballari, M. M., Yu, Q. L., & Brouwers, H. J. H. (2011). Experimental study of the NO and NO₂ degradation by photocatalytically active concrete. *Catalysis Today*, 161(2), 175–180. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.09.028>
- Bernstein, J. A., Alexis, N., Barnes, C., Bernstein, I. L., Bernstein, J. A., Nel, A., Peden, D., Diaz-Sanchez, D., Tarlo, S. M., & Williams, P. B. (2004). Health effects of air pollution. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 114(5), 1116–1123. <https://doi.org/10.1016/j.jaci.2004.08.030>
- Bonnefond, A., González, E., Asua, J. M., Leiza, J. R., Ieva, E., Brinati, G., Carella, S., Marrani, A., Veneroni, A., Kiwi, J., Pulgarin, C., & Rtimi, S. (2016). Stable photocatalytic paints prepared from hybrid core-shell fluorinated/acrylic/TiO₂ waterborne dispersions. *Crystals*, 6(10), 1–13. <https://doi.org/10.3390/cryst6100136>
- Boulos, M. I., Fauchais, P. L., & Heberlein, J. V. R. (2021). Thermal Spray Fundamentals. In *Thermal Spray Fundamentals*. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-70672-2>
- Boyjoo, Y., Sun, H., Liu, J., Pareek, V. K., & Wang, S. (2016). A review on photocatalysis for air treatment: From catalyst development to reactor design. *Chemical Engineering Journal*, 310, 537–559. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.090>
- Caraballo, J. M. S. (2012). Características fisicoquímicas de los gases y partículas contaminantes del aire. Su impacto en el asma. *Iatreia*, 25(4), 369–379.
- Centi, G., & Perathoner, S. (1995). Nature of active species in copper-based catalysts and their chemistry of transformation of nitrogen oxides. *Applied Catalysis A, General*, 132(2), 179–259. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00154-9](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00154-9)
- Chang, L., Zhu, G., Hassan, Q., Cao, B., Li, S., & Jia, Y. (2019). Synergetic Effects of Pd⁰ Metal Nanoparticles and Pd²⁺ Ions on Enhanced Photocatalytic Activity of ZnWO₄ Nanorods for Nitric Oxide Removal. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b01323>
- Chen, J., & Poon, C. (2009a). Photocatalytic activity of titanium dioxide modified concrete materials – Influence of utilizing recycled glass cullets as aggregates. *Journal of Environmental Management*, 90(11), 3436–3442. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.05.029>
- Chen, J., & Poon, C. sun. (2009b). Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications. *Building and Environment*, 44(9), 1899–1906. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2009.01.002>
- Chen, R., Zhang, T., Guo, Y., Wang, J., Wei, J., & Yu, Q. (2021). Recent advances in simultaneous removal of SO₂ and NO_x from exhaust gases : Removal process , mechanism and kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 420(P2), 127588. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127588>
- Copete, H., Vargas, F., López, E., Gómez Pérez, J., & Ríos, T. (2017). Improvement of the adhesion on

Hydroxyapatite coatings produced by oxyfuel thermal spray from results of numerical simulation
Mejoramiento de la adherencia en recubrimientos de Hidroxiapatita elaborados mediante proyección
térmica oxiacetilénica, a partir. *Dyna*, 81(184), 1–2. <http://dyna.medellin.unal.edu.co/>

- Devahasdin, S., Fan, C., Li, K., & Chen, D. H. (2003). TiO₂ photocatalytic oxidation of nitric oxide: Transient behavior and reaction kinetics. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 156(1–3), 161–170. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00005-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00005-4)
- Diamanti, M. V., & Pedferri, M. P. (2013). Concrete, mortar and plaster using titanium dioxide nanoparticles: applications in pollution control, self-cleaning and photo sterilization. *Nanotechnology in Eco-Efficient Construction*. <https://doi.org/10.1533/9780857098832.3.299>
- Diamanti, M. V., Del Curto, B., Ormellese, M., & Pedferri, M. P. (2013). Photocatalytic and self-cleaning activity of colored mortars containing TiO₂. *Construction and Building Materials*, 46, 167–174. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.04.038>
- Dong, F., Zhao, Z., Sun, Y., Zhang, Y., Yan, S., & Wu, Z. (2015). An Advanced Semimetal-Organic Bi Spheres-g-C₃N₄ Nanohybrid with SPR-Enhanced Visible-Light Photocatalytic Performance for NO Purification. *Environmental Science & Technology*. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03758>
- EPA. (1999). Óxidos de Nitrógeno (NO_x), ¿Por Qué y Cómo Se Controlan? In *EPA* (Vol. 456, Issue 002). <https://www3.epa.gov/ttnecat1/cica/files/fnoxdocs.pdf>
- EPA. (2017). *Aire*.
- Epling, W. S., Peden, C. H. F., Henderson, M. A., & Diebold, U. (1998). Evidence for oxygen adatoms on TiO₂(110) resulting from O₂ dissociation at vacancy sites. *Surface Science*, 412–413, 333–343. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(98\)00446-4](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00446-4)
- Fang, D., Chen, B., Hubacek, K., Ni, R., Chen, L., Feng, K., & Lin, J. (2019). Clean air for some: Unintended spillover effects of regional air pollution policies. *Science Advances*, 5(4), eaav4707. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aav4707>
- Fujishima, A., Zhang, X., & Tryk, D. A. (2008). TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, 63(12), 515–582. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>
- Gardon, M., & Guilemany, J. M. (2014). Milestones in functional titanium dioxide thermal spray coatings: A review. *Journal of Thermal Spray Technology*, 23(4), 577–595. <https://doi.org/10.1007/s11666-014-0066-5>
- Guo, H., Huang, S., & Chen, M. (2018). Air pollutants and asthma patient visits: Indication of source influence. *Science of the Total Environment*, 625, 355–362. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.298>
- Guo, Q., Zhou, C., Ma, Z., & Yang, X. (2019). Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges. *Advanced Materials*, 1901997, 1–26. <https://doi.org/10.1002/adma.201901997>

- Guo, Q., Zhou, C., Ren, Z., & Yang, X. (2019). Single Molecule Photocatalysis on TiO₂ Surfaces Focus Review. *Chemical Reviews*. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00226>
- Hakeem, K. R., Sabir, M., Ozturk, M., Akhtar, M. S., & Ibrahim, F. H. (2016). Nitrate and Nitrogen Oxides: Sources, Health Effects and Ther Remediation. In *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* (Vol. 242). https://doi.org/10.1007/398_2016_11
- Hanaor, D. A. H., & Sorrell, C. C. (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, 46(4), 855–874. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>
- Hernández-Rodríguez, M. J., Rodríguez, R. S., Darias, R., Díaz, O. G., Luzardo, J. M. P., Rodríguez, J. M. D., & Melián, E. P. (2019). Effect of TiO₂ addition on mortars: Characterization and photoactivity. *Applied Sciences (Switzerland)*, 9(13). <https://doi.org/10.3390/app9132598>
- Herrmann, J. M. (2005). Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications. *Topics in Catalysis*, 34(1–4), 49–65. <https://doi.org/10.1007/s11244-005-3788-2>
- Hoque, A., & Guzman, M. I. (2018). *Photocatalytic Activity: Experimental Features to Report in Heterogeneous Photocatalysis*. October. <https://doi.org/10.3390/ma11101990>
- Horne, B. D., Joy, E. A., Hofmann, M. G., Gesteland, P. H., Cannon, J. B., Lefler, J. S., Blagev, D. P., Korgenski, E. K., Torosyan, N., Hansen, G. I., Kartchner, D., & Pope, C. A. (2018). Short-Term Elevation of Fine Particulate Matter Air Pollution and Acute Lower Respiratory Infection. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 1–39. <https://doi.org/10.1164/rccm.201709-1883OC>
- Huang, Y., Liang, Y., Rao, Y., Zhu, D., Cao, J., Shen, Z., Ho, W., & Lee, S. C. (2017). *Environment-Friendly Carbon Quantum Dots/ZnFe₂O₄ Photocatalysts: Characterization, Biocompatibility, and Mechanisms for NO Removal*. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04460>
- Hurum, D. C., Agrios, A. G., Gray, K. A., Rajh, T., & Thurnauer, M. C. (2003). Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(19), 4545–4549. <https://doi.org/10.1021/jp0273934>
- Jarquín López, G., Polupan, G., Jiménez, J., & Pysmenny, Y. (2011). Metodología de cálculo de NO_x en generadores de vapor que queman gas natural. *Científica*, 15(2), 93–100.
- Kampa, M., & Castanas, E. (2008). Human health effects of air pollution. *Environmental Pollution*, 151(2), 362–367. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.012>
- Lee, J., Kim, H., Song, H., Hong, Y., Cho, Y., Shin, S., Hyun, Y., & Kim, Y. (1999). Air Pollution and Asthma Among Children. *Clinical and Experimental Allergy*, 13(2), 15–18. <https://doi.org/10.1097/01.EDE.0000016380.83311.8C>
- Ministerio de Ambiente, V. y D. T. (1995). *Norma Nacional Reglamento de Protección y Control de la Calidad del Aire. [Decreto 948 del 5 de junio de 1995]*. https://www.minambiente.gov.co/images/normativa/app/decretos/54-dec_0948_1995.pdf

- Oh, D. K., Lee, Y. J., Lee, K. Y., & Park, J. S. (2020). Nitrogen monoxide and soot oxidation in diesel emissions with platinum–tungsten/titanium dioxide catalysts: Tungsten loading effect. *Catalysts*, *10*(11), 1–15. <https://doi.org/10.3390/catal10111283>
- Ohno, T., Sarukawa, K., Tokieda, K., & Matsumura, M. (2001). Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases. *Journal of Catalysis*, *203*(1), 82–86. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3316>
- OMS. (2011). *OMS / Calidad del aire y salud*. Calidad Del Aire y Salud. <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/es/>
- Ou, M., Dong, F., Zhang, W., & Wu, Z. (2014). Efficient visible light photocatalytic oxidation of NO in air with band-gap tailored (BiO)₂ CO₃ – BiOI solid solutions. *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL*, *255*, 650–658. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.086>
- Pastuszka, J. S. (2015). *Sinergic Influence of Gaseous, Particulate, and Biologica Pollutants on Human Health*. <https://www.crcpress.com/Synergic-Influence-of-Gaseous-Particulate-and-Biological-Pollutants-on/Pastuszka/p/book/9781498715119>
- Pawlowski, L. (2008). The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings: Second Edition. In *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings: Second Edition*. <https://doi.org/10.1002/9780470754085>
- Pope, C. A., Bhatnagar, A., McCracken, J. P., Abplanalp, W., Conklin, D. J., & O’Toole, T. (2016). Exposure to Fine Particulate Air Pollution Is Associated with Endothelial Injury and Systemic Inflammation. *Circulation Research*, *119*(11), 1204–1214. <https://doi.org/10.1161/CIRCRESAHA.116.309279>
- Pope, C. A., Burnett, R. T., Thurston, G. D., Thun, M. J., Calle, E. E., Krewski, D., & Godleski, J. J. (2004). Cardiovascular Mortality and Long-Term Exposure to Particulate Air Pollution: Epidemiological Evidence of General Pathophysiological Pathways of Disease. *Circulation*, *109*(1), 71–77. <https://doi.org/10.1161/01.CIR.0000108927.80044.7F>
- Prieto C, M. J., Mancilla F, P., Astudillo O, P., Reyes P, Á., & Román A, O. (2007). Exceso de morbilidad respiratoria en niños y adultos mayores en una comuna de Santiago con alta contaminación atmosférica por partículas. *Revista Medica de Chile*, *135*(2), 221–228. <https://doi.org/10.4067/S0034-98872007000200012>
- Priya, A. K., Suresh, R., Kumar, P. S., Rajendran, S., Vo, D. V. N., & Soto-Moscoso, M. (2021). A review on recent advancements in photocatalytic remediation for harmful inorganic and organic gases. *Chemosphere*, *284*(May), 131344. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131344>
- Rodriguez, J., Candal, R., Solís, J., Estrada, W., & Blesa, M. (2005). El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. In *Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua* (pp. 129–145). <https://www.psa.es/webesp/projects/solarsafewater/curso.php>
- Rosales-castillo, J. A., Torres-meza, V. M., Olaiz-fernández, G., & Borja-aburto, V. H. (2001). Los efectos agudos de la contaminación del aire en la salud de la población: evidencias de estudios

epidemiológicos. *Revista de Salud Pública de México*, 43(6), 544–555. <https://doi.org/10.1590/S0036-36342001000600005>

- Ruot, B., Plassais, A., Olive, F., Guillot, L., & Bonafous, L. (2009). TiO₂-containing cement pastes and mortars: Measurements of the photocatalytic efficiency using a rhodamine B-based colourimetric test. *Solar Energy*, 83(10), 1794–1801. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2009.05.017>
- Sánchez, B., Cardona, A. I., Peral, J., & Litter, M. (2004). *Purificación de Gases por Fotocatálisis Heterogénea: Estado del Arte*. June 2014. https://www.researchgate.net/publication/239557446_PURIFICACION_DE_GASES_POR_FOTOCATALISIS_HETEROGENEA_ESTADO_DEL_ARTE
- Serpone, N. (2018). Heterogeneous Photocatalysis and Prospects of TiO₂-Based Photocatalytic DeNO_xing the Atmospheric Environment. *Catalysts*, 8(11), 553. <https://doi.org/10.3390/catal8110553>
- Si, H., Zhou, M., Fang, Y., He, J., Yang, L., & Wang, F. (2021). Photocatalytic concrete for NO_x degradation: Influence factors and durability. *Construction and Building Materials*, 298, 123835. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123835>
- Su, R., Bechstein, R., Sjø, L., Vang, R. T., Sillassen, M., Esbjörnsson, B., Palmqvist, A., & Besenbacher, F. (2011). How the anatase-to-rutile ratio influences the photoreactivity of TiO₂. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(49), 24287–24292. <https://doi.org/10.1021/jp2086768>
- Suzuki, H., Araki, S., & Yamamoto, H. (2015). Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using O₃, UV, and TiO₂ for the degradation of phenol in water. *Journal of Water Process Engineering*, 7, 54–60. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.04.011>
- Synnott, D., Nolan, N., Ryan, D., Colreavy, J., & Pillai, S. C. (2013). Self-cleaning tiles and glasses for eco-efficient buildings. *Nanotechnology in Eco-Efficient Construction: Materials, Processes and Applications*, 327–342. <https://doi.org/10.1533/9780857098832.3.327>
- Tabares, T., Hernández, J., Barrera, D., Gómez, A., Vargas, A., Blanquissett, E., Palacio, C., Arroyave, M., Vargas, F., & Arias, J. (2017). Estudio de las propiedades físicas y químicas de recubrimientos de TiO₂ elaborados mediante proyección térmica por combustión oxiacetilénica a partir de polvos nanométricos. *Revista Colombiana de Materiales*, August 2016.
- Talaiekhosani, A., Rezanian, S., Kim, K. H., Sanaye, R., & Amani, A. M. (2021). Recent advances in photocatalytic removal of organic and inorganic pollutants in air. *Journal of Cleaner Production*, 278, 123895. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123895>
- Tang, C., Zhou, D., & Zhang, Q. (2012). Synthesis and characterization of Magneli phases: Reduction of TiO₂ in a decomposed NH₃ atmosphere. *Materials Letters*, 79, 42–44. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.03.095>
- Tarasov, A., Hu, Z. Y., Meledina, M., Trusov, G., Goodilin, E., Tendeloo, G. Van, & Dobrovolsky, Y. (2017). One-Step Microheterogeneous Formation of Rutile@Anatase Core-Shell Nanostructured Microspheres Discovered by Precise Phase Mapping. *Journal of Physical Chemistry C*, 121(8),

4443–4450. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12991>

- Theinnoi, K., Sawatmongkhon, B., Wongchang, T., Haoharn, C., Wongkhorsub, C., & Sukjit, E. (2021). Effects of Diesel–Biodiesel–Ethanol Fuel Blend on a Passive Mode of Selective Catalytic Reduction to Reduce NO_x Emission from Real Diesel Engine Exhaust Gas. *ACS Omega*, *x*. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04365>
- Toma, F. L., Berger, L. M., Jacquet, D., Wicky, D., Villaluenga, I., de Miguel, Y. R., & Lindeløv, J. S. (2009). Comparative study on the photocatalytic behaviour of titanium oxide thermal sprayed coatings from powders and suspensions. *Surface and Coatings Technology*, *203*(15), 2150–2156. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.10.022>
- Toyoda, M., Yano, T., Tryba, B., Mozia, S., Tsumura, T., & Inagaki, M. (2009). Preparation of carbon-coated Magneli phases TiO₂n-1 and their photocatalytic activity under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, *88*(1–2), 160–164. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.09.009>
- Truong, P. L., Kidanemariam, A., & Park, J. (2021). A critical innovation of photocatalytic degradation for toxic chemicals and pathogens in air. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *100*, 19–39. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.05.012>
- Vásquez, G. C., Peche-Herrero, M. A., Maestre, D., Gianoncelli, A., Ramírez-Castellanos, J., Cremades, A., González-Calbet, J. M., & Piqueras, J. (2015). Laser-induced anatase-to-rutile transition in TiO₂ nanoparticles: Promotion and inhibition effects by Fe and Al doping and achievement of micropatterning. *Journal of Physical Chemistry C*, *119*(21), 11965–11974. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01736>
- Wang, H., Wu, Z., Zhao, W., & Guan, B. (2007). Photocatalytic oxidation of nitrogen oxides using TiO₂ loading on woven glass fabric. *Chemosphere*, *66*(1), 185–190. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.04.071>
- Wang, H., & Zhao, L. (2018). A joint prevention and control mechanism for air pollution in the Beijing-Tianjin-Hebei region in China based on long-term and massive data mining of pollutant concentration. *Atmospheric Environment*, *174*, 25–42. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.11.027>
- Wang, X., Chen, D., Zhang, M., & Hu, H. (2019). Biodegradable Polylactide/TiO₂ Composite Fiber Scaffolds with Superhydrophobic and Superadhesive Porous Surfaces for Water Immobilization, Antibacterial Performance, and Deodorization. *Polymers*. <https://doi.org/10.3390/polym11111860>
- Wang, Y., Li, J., Huang, S., Huang, X., Hu, W., & Pu, J. (2021). Evaluation of NO_x removal from flue gas and Fe(II) EDTA regeneration using a novel BTF – ABR integrated system. *Journal of Hazardous Materials*, *415*(December 2020), 125741. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125741>
- WHO. (2014). Burden of disease from household air pollution for 2012. Summary of results. *World Health Organization*, *35*(February), 2012–2014. http://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/databases/FINAL_HAP_AAP_BoD_24March2014.pdf

- Wu, Y., Ji, H., Liu, Q., Sun, Z., Li, P., Ding, P., Guo, M., Yi, X., Xu, W., Wang, C.-C., Gao, S., Wang, Q., Liu, W., & Chen, S. (2021). Visible light photocatalytic degradation of sulfanilamide enhanced by Mo doping of BiOBr nanoflowers. *Journal of Hazardous Materials*, 158286. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127563>
- Xie, B., Chen, D., Li, N., Xu, Q., Li, H., He, J., & Lu, J. (2021). Fabrication of an FAPbBr₃/g-C₃N₄ heterojunction to enhance NO removal efficiency under visible-light irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 132968. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132968>
- Xie, T., Zhang, Y., Yao, W., Liu, Y., Wang, H., & Wu, Z. (2019). Synthesis of Bi-deficient monolayered Bi₂WO₆ nanosheets with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation. *Catalysis Science & Technology*, February. <https://doi.org/10.1039/C8CY02344A>
- Xiong, T., Cen, W., Zhang, Y., & Dong, F. (2016). *Bridging the g - C₃N₄ Interlayers for Enhanced Photocatalysis*. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02922>
- Yang, L., Hakki, A., Wang, F., & Macphee, D. E. (2018). Photocatalyst efficiencies in concrete technology: The effect of photocatalyst placement. *Applied Catalysis B: Environmental*, 222(October 2017), 200–208. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.10.013>