CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA, S.C.

SÍNTESIS DE TITANATOS DE SODIO PARA LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE NOx

Tesis

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE

Maestro en Ciencia y Tecnología

en la Especialidad de Ingeniería Ambiental

PRESENTA

Ing. Marco Antonio Cueto Bastida

Santiago de Querétaro, Qro., México, septiembre del 2019.

CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Dr. Luis Antonio Ortiz Frade
Coordinador de Posgrado
PICYT – CIDETEQ
Querétaro

Los abajo firmantes, miembros del Jurado de Examen de Grado del alumno MARCO ANTONIO CUETO BASTIDA, una vez leída y revisada la Tesis **"SÍNTESIS DE TITANATOS DE SODIO PARA LA DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE NOx"**, aceptamos que la referida tesis revisada y corregida sea presentada por el alumno para aspirar al grado de Maestría en Ciencia y Tecnología en la opción terminal de INGENIERIA AMBIENTAL durante el Examen de Grado correspondiente.

Y para que así conste firmó la presente el 9 del mes de septiembre del año dos mil diecinueve.

Dr. José de Jesús Pérez Bueno
Presidente

Dr. Luis Antonio Ortiz Frade
Secretario

Dr. Goldie Harikrisna Oza
Vocal

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

Ing. Marco Antonio Cueto Bastida

DIRIGIDA POR:

Dr. Fabricio Espejel Ayala

SINODALES

Dr. José de Jesús Pérez Bueno _____

Presidente Firma

Dr. Luis Antonio Ortiz Frade _____

Secretario Firma

Dr. Goldie Harikrisna Oza _____

Vocal Firma

Dr. Eduardo de Jesús Coutiño González

_____

Suplente Firma

RESUMEN

Palabras clave: Fotocatálisis, óxidos de nitrógeno, titanato de sodio, contaminación atmosférica

El presente trabajo de investigación tuvo como objetivo la síntesis de titanatos de sodio (TS), su caracterización fisicoquímica y su evaluación como fotocatalizador en un sistema de reducción fotocatalítica de óxidos de nitrógeno (NOx). En el proyecto se obtuvieron 4 fotocatalizadores: titanato de sodio (TS), titanato de sodio calcinado a 400º C (TSC) y, titanato de sodio impregnado con Ag y Zn (TS + 5% Ag y TS + 5% ZnO). Para la síntesis de los fotocatalizadores se siguió el método de Kasuga mediante tratamiento hidrotermal. Las condiciones de la síntesis hidrotermal fueron las siguientes: una concentración 5M de NaOH el cual funciona como agente mineralizante del TiO_2, este último utilizado como fuente de titanio; una temperatura de 170 ºC durante 48 horas y, una dosis de TiO_2, expresada como la relación másica de TiO_2/mL de NaOH, de 0.06 g/mL. Mediante la caracterización DRX y el análisis Rietveld se encontró que el método de síntesis permitió obtener dos fases de titanatos de sodio: tri- y hexa- titanato de sodio. Los resultados mostraton que el TS adquiere morfología tubular y, el tratamiento térmico, permite una transformación completa de tri- a hexa-titanatos de sodio. A su vez, la posterior impregnación con Ag y Zn permitió la modificación del bandgap del TS. El análisis EDS mostró contenidos de: Ti, O, Na para los TS y TSC y para las muestras dopadas con Ag y Zn, respectivamente. Para el caso de las muestras dopadas, el análisis XPS mostró evidencia de que la Ag se mantuvo en estado metálico mientras que en el caso del dopado con Zn, se formaron óxidos de este elemento.

Los materiales se evaluaron en un reactor prototipo de fotocatálisis heterogenea. El sistema fue de flujo continuo donde el NO se generó in-situ. El NO se hizo pasar a través del sistema a un flujo de 280 ml/min mediante nitrógeno como gas acarreador y una fuente de luz UV de longitud de onda de 253 nm. Las concentraciones finales fueron medidas por un detector de NOx colocado al final del sistema.

La evaluación fotocatalítica mostró que el TS fue el que mostró mejor desempeño en la degradación del NO. Se alcanzaron eficiencias máximas del 80% de degradación al utilizar una carga de 1 g de material.

ABSTRACT

Keywords: Photocatalysis, nitrogen oxides, sodium titanate, atmospheric pollution

This research work aimed at the synthesis of sodium titanates (TS), its physicochemical characterization and its evaluation as a photocatalyst in a photocatalytic reduction system of nitrogen oxides (NOx). In the project, 4 photocatalysts were obtained: sodium titanate (TS), sodium titanate calcined at 400 ° C (TSC) and, sodium titanate impregnated with Ag and Zn (TS + 5% Ag and TS + 5% ZnO). For the synthesis of the photocatalysts, the Kasuga method was followed by hydrothermal treatment. The conditions of hydrothermal synthesis were the following: a 5M concentration of NaOH as mineralizing agent and TiO_2 used as a source of titanium; a temperature of 170 ° C for 48 hours and, a dose of TiO_2, expressed as the mass ratio of TiO_2/ml of NaOH, of 0.06 g/ml. Through the DRX characterization and the Rietveld analysis it was found that the synthesis method allowed to obtain two phases of sodium titanates: tri- and hexa- sodium titanate. The results showed that the TS acquires tubular morphology and, the heat treatment, allows a complete transformation of tri- to hexa- sodium titanates. In turn, the subsequent impregnation with Ag and Zn allowed the modification of the bandgap of the TS. The EDS analysis showed contents of: Ti, O, Na for TS and TSC and for samples doped with Ag and Zn, respectively. In the case of the modified samples, the XPS analysis showed evidence that Ag remained in a metallic state while in the case of doped with Zn, oxides of this element were formed.

The materials were evaluated in a prototype heterogeneous photocatalysis reactor. The system was feeded with a continuous flow rate of NO generated in situ. The NO was passed through the system at a flow rate of 280 ml/min using nitrogen as a carrier gas and a 253 nm wavelength UV source. The final concentrations were measured by a NOx detector placed at the end of the system.

The photocatalytic evaluation showed that the TS was the one that showed the best performance in the degradation of NO. Maximum efficiencies of 80% degradation were reached when using a load of 1 g of material.

El presente trabajo de investigación fue elaborado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C. y patrocinado por el proyecto de CONACYT: “Desarrollo de un material estructural y funcional para la descomposición fotocatalítica de NOx” con clave: 255456, bajo la dirección de:

Dr. Fabricio Espejel Ayala

AGRADECIMIENTOS

El amor recibido, la paciencia y sostén incondicional que un padre le pueda tener a su hijo es el principal motor que impulsa los sueños. Gracias, papá y mamá por ser el ejemplo inalcanzable, por su confianza, su apoyo y comprensión. Sin duda alguna, este momento no hubiera llegado de no ser por ustedes, los amo con todo mi corazón.

Hermana, gracias por ser simplemente tú, mi polo opuesto, por darme una lección al defender tus convicciones e ideales aun cuando todos caminamos en el sentido contrario, por tu valentía y tu amor a la vida.

Agradezco a mis amigos, primeramente, a las personas que se cruzaron en mi vida durante este proceso. Compartir con ustedes este camino hizo que todo valiera la pena; Persa, Moisés, Alex, Alberto, Itzel, Pedro, Marlén, Gustavo, Evelyn. A Emmanuel, Alberto, Héctor, Arnan, Oscar, Luis, Alejandro por estar ahí incluso antes, cuando no sabía cuál era el camino que debía tomar.

A mi asesor de tesis, el Dr. Fabricio Espejel, agradezco por permitirme formar parte de su equipo de trabajo, por su confianza, por su paciencia y por creer en este proyecto y en mí.

Al Dr. Eduardo Coutiño, por ser como un segundo asesor, por su confianza y apoyo dentro y fuera del laboratorio.

A la Dra. Irma Robles, por el apoyo brindado para el desarrollo del proyecto al abrirnos las puertas de su laboratorio, gracias por su confianza.

Al equipo de trabajo del laboratorio J-202.

A los investigadores que forman parte del comité evaluador: Dr. José de Jesús Pérez Bueno, Dr. Luis Antonio Ortiz Frade y al Dr. Goldie Harikrisna Oza.

A los investigadores que estuvieron involucrados en mi formación impartiendo clases y transmitiendo su conocimiento.

Al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica por recibirme y hacerme sentir en casa.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico brindado durante la maestría y por el patrocinio que permitió el desarrollo de este proyecto.

A la Sociedad Mexicana de Materiales por permitirme formar parte del capítulo estudiantil SMM-CIDETEQ y la capacitación recibida en los cursos de caracterización de materiales.

-"Lo más maravilloso de la ciencia es que está viva"
(Richard P. Feynman)

CONTENIDO

RESUMEN 4
ABSTRACT 5
AGRADECIMIENTOS 7
CAPÍTULO I. GENERALIDADES DEL PROYECTO 15
INTRODUCCIÓN 16
HIPÓTESIS 17
OBJETIVOS 17
OBJETIVO GENERAL 17
OBJETIVOS ESPECÍFICOS 17
1. MARCO TEÓRICO 18
1.1 Problemática ambiental 18
1.1.1 Contaminantes atmosféricos 19
Dióxido de Azufre (SO_2) 20
Monóxido de Carbono (CO) 20
Óxidos de Nitrógeno (NOx) 20
Ozono (O_3) 21
Compuestos Orgánicos Volátiles (COV's) 21
Amoniaco (NH_3) 21
Material particulado ($PM_{2.5}$ y PM_{10}) 22
1.1.2 Fuentes principales de contaminantes atmosféricos 22
1.1.3 Gases de Efecto Invernadero (GEI) 25
1.1.4 Daños a la Salud 26
1.1.5 Óxidos de Nitrógeno (NOx) 27
1.1.5.1 Mecanismos de formación de NOx 28
1.1.5.1.1 NOx térmicos 28
1.1.5.1.2 NOx rápido (de Fenimore) 29
1.2 Técnicas para el tratamiento de NOx 33
1.3 Fotocatálisis 34
1.3.1 Principios de fotocatálisis heterogenea 35
1.3.2 Semiconductores 36
1.3.2.1 Estructura 37
1.3.2.2 Clasificación de semiconductores 38
1.3.3 Fotocatalizadores convencionales 39
1.3.4 Fotocatalizadores modificados 40

1.3.4.1 Dopaje metálico 41
1.3.4.2 Dopaje no metálico 42
1.3.4.3 Semiconductores nanoestructurados 42
1.3.5 Métodos de síntesis de fotocatalizadores 43
1.4 Titanatos de sodio 45
CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL 53
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL 54
2.1 Síntesis hidrotermal 54
2.2 Modificación de titanatos de sodio 56
2.3 Determinación de las propiedades fisicoquímicas 56
2.4 Evaluación de la degradación fotocatalítica 57
2.4.4 Espectro de emisión de la fuente de luz UV 57
2.4.5 Diseño y construcción de reactor de pruebas fotocatalíticas 57
2.4.6 Degradación fotocatalítica de NOx 58
CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN 59
3.1 Estructura cristalina 60
3.2 Microestructura y Análisis elemental 63
3.4 Análisis termogravimétrico TGA 66
3.5 Band gap óptico 67
3.6 Energía de enlace para composición elemental y estados oxidados superficiales 70
3.7 Evaluación de la actividad fotocatalítica 78
3.7.1 Producción in-situ de NO 78
3.7.2 Fotoreducción de NO 84
CONCLUSIONES 86
PERSPECTIVAS 88
BIBLIOGRAFÍA 89
PRESENTACIÓN EN CONGRESOS 99
Anexos 101

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros afectados por la participación directa o indirecta del hombre en los últimos años. 18
Tabla 2. Comparación de material particulado en suspensión (Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente, España, 2016) 22
Tabla 3. Inventario nacional de emisiones de GEI por sectores de interés nacional 2013 (Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático y Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2015). 23
Tabla 4. Inventario nacional de emisiones de GEI por sectores de interés nacional 2013 (Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático y Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2015). 23
Tabla 5. Descripcion de los principales contaminantes atmosféricos químicos y sus fuentes (Ballester, 2005). 24
Tabla 6. Relación entre variaciones climáticas y salud pública (McMichael et al., 2006). 27
Tabla 7. Tópicos importantes de los NOx (Gobierno de la Ciudad de México, 2017) 32
Tabla 8. Emisiones totales del estado de Querétaro por tipo de fuente. (Gobierno del Estado de Querétaro, 2015) 33
Tabla 9. Aplicaciones del dioxido de titanio donde la nanoestructura permite el mejoramiento de la actividad fotocatalítica. 43
Tabla 10. Comparación metodológica para la fabricación de fotocatalizadores. 44
Tabla 11. Comparación de los parámetros de celda de $Na_2Ti_6O_{13}$ (Torres et al., 2008). 45
Tabla 12. Usos y aplicaiones de materiales basados en titanatos. 48
Tabla 13. Resumen de los procesos de descomposición fotocatalitica de NOx que usan materiales basados en TiO_2. 50
Tabla 14. Síntesis por el método hidrotermal de titanatos de sodio realizadas. 55
Tabla 15. Análisis Rietveld practicado a muestra de TS para 3 corridas. 62
Tabla 16. Resumen del análisis Rietveld realizado a muestra de TS. 62
Tabla 17. Condiciones de síntesis utilizadas para comprobar la influencia de la concentración de NaOH y la temperatura. 63
Tabla 18. Comparación porcentual de masa en las muestras: TiO_2, TS, TSC, TS + Ag y TS + Zn obtenido por EDS. 65
Tabla 19. Eg óptico obtenido a través de la función Kubelka-Munk aplicada en espectroscopía de reflectancia difusa. 69
Tabla 20. Energías de enlace asociadas a los enlaces obtenidos en la deconvolucion O1s y áreas relativas correspondientes a vacancias de oxigeno para los fotocatalizadores sintetizados. 75
Tabla 21. Porcentajes en peso de los elementos presentes en las muestras de fotocatalizadores sintetizados. 77
Tabla 22. ANOVA para la producción de NO. 82
Tabla 23. Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales, n=20. 82

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Porcentaje de emisiones de GEI con respecto a toneladas emitidas a la atmósfera de CO_2, COV's, y N_2O para el año 2015 en México. 24
Figura 2. Esquema representativo de los GEI y su efecto en la atmósfera. 25
Figura 3. Reacciones químicas de los óxidos de nitrógeno durante el día (Galán et al., 2006) 31
Figura 4. Reacciones químicas de NOx al entrar en contacto con los COV's (Galán et al., 2006). 32
Figura 5. Clasificación de las técnicas de mitigación de NOx. 34
Figura 6. Representación esquemática de la fotoexcitación en un semiconductor seguido por las posibles vías de desexcitación. Los electrones fotoeléctricamente generados (e^-). pueden recombinarse con huecos fotogenerados (h^+) o reducir un aceptor de electrones. 36
Figura 7. Estructura de bandas electrónicas indicando el nivel de Fermi (Hernández & Medina, 2015). 39
Figura 8. Posibles aplicaciones para óxidos metálicos (Mansoob et al., 2015)..... 40
Figura 9. Estructura cristalina de $Na_2Ti_6O_{13}$. Los átomos de sodio están localizados en los túneles rectangulares (Torres et al., 2008). 46
Figura 10. Representación esquemática de las transformaciones ocurridas en los nanotubos y nanolistones con la calcinación a 800 ºC (Kiatkittipong et al., 2011). .. 47
Figura 11. Diagrama de fase morfológico de las regiones donde se indica la formación de nanoestructuras a partir del uso de Degussa P25 en el tratamiento hidrotermal a partir de 20 horas para la obtención de titanatos (Morgan et al., 2008). 48
Figura 12. Metodología para desarrollar para la evaluación de titanatos de sodio como material fotocatalítico. 54
Figura 13. Síntesis Hidrotermal de titanatos de sodio. 55
Figura 14. Arreglo experimental preliminar para pruebas fotocatalíticas de fotoreactor cerrado para pruebas de degradación de contaminantes atmosféricos. 58
Figura 15. DRX de a) precursor de TiO_2 (Degussa P25), b) TS, c) TSC, d) TS + 5% Ag y e) TS + 5% ZnO otenidas a una concentración de NaOH 5 M, 170 ºC y 48 horas. (A=anatasa, R=rutilo, T=titanato de sodio, Z=óxido de zinc)..... 61
Figura 16. Micrografías SEM de titanatos de sodio de las muestras A y B= TS (2.5 NaOH, 24 horas) B y C=TS (5 M NaOH, 48 horas) E= TS + Ag 5% y .F= TS + ZnO 5%. 64
Figura 17. Análisis termogravimétrico obtenido de la muestra TS. 66
Figura 18. Espectroscopía de reflectancia difusa que muestran las bandas de absorción para los fotocatalizadores sintetizados A) TS, TSC, TS + 5% Ag y TS + 5% ZnO. 67
Figura 19. Band gap óptico obtenido a partir de espectros de reflectancia en función de Kubelka-Munk para los fotocatalizadores sintetizados A) TS, TSC, TS + 5% ZnO, TS + 5% Ag y B) TiO_2..... 68
Figura 20. Espectros XPS para TS, TSC, TS + 5% ZnO y TS + 5% Ag..... 71
Figura 21. Espectros XPS de alta resolución A) Na1s, B) Ti2p para TS, TSC, TS + 5% ZnO y TS + 5% Ag. 73

Figura 22. Espectros XPS de A) Zn2p y B) Ag3d para TS + 5% ZnO y TS + 5% Ag. 74
Figura 23. Deconvoluciones O1s de espectros XPS de A) TS, B) TSC realizadas por modelo Gaussiano en el software Fisher Instruments. 76
Figura 24. Curva de calibración para generación de NOx variando la cantidad de cobre ingresada a la reacción con HNO_3 durante 10 minutos..... 78
Figura 25. Diagrama esquemático del arreglo experimental del sistema de flujo continuo para degradacion fotocatalítica de NOx..... 79
Figura 26. Espectro de emisión de la fuente de luz UV..... 80
Figura 28. Degradación fotocatalítica de NO desde 0.2 g a 1.0 g con aumento de 0.2 g por triplicado y su promedio utilizando diferentes fotocatalizadores A) TS, B) TSC, C) TS + 5% Ag y D) TS + 5% ZnO y E) TiO_2 durante 10 minutos con un flujo de 280 ml/min..... 81
Figura 29. Figura 26. Degradación fotocatalítica de NO desde 0.2 g a 1.0 g con aumento de 0.2 g por promedio utilizando diferentes fotocatalizadores: TS, TSC, TS + 5% Ag y TS + 5% ZnO y TiO_2. 83
Figura 30. Representación gráfica de la formación de N_2 y O_2 mediante procesos fotocatalíticos (Wu et al., 2012)..... 85
Figura 31. Espectro EDS de las muestras para A= TiO_2, B= TS, C= TSC, D=TS + Ag 5%, E=TS + ZnO 5%..... 101
Figura 32. Prototipo de fotoreactor construido para pruebas de degradación fotocatalítica de contaminantes atmosféricos..... 102
Figura 33. Cámara de pruebas de fotocatalizador con lámpara de 253 nm..... 102
Figura 34. Analizador de gases AMPRO 2000, usado para medir la concentración de NO..... 103

NOMENCLATURA

BC	Banda de conducción
BV	Banda de valencia
COV	Compuestos orgánicos volátiles
E_F	Energía de Fermi
E_g	Band gap
GEI	Gases de Efecto Invernadero
GHSV	Velocidad espacial por hora de gas
LC50	Medida estándar de la toxicidad del medio circundante
LD50	Dosis Letal para la mitad de la población
NOx	Óxidos de nitrógeno
NSR	Reducción no selectiva
POA	Procesos de Oxidación Avanzada
PPB	Partes por billón
PPM	Partes por millón
SCR	Reducción catalítica selectiva
SNCR	Reducción catalítica no selectiva
TS	Titanatos de sodio
TS + 5% Ag	Titanatos de sodio impregnados con plata
TS + 5% ZnO	Titanatos de sodio impregnados con óxido de zinc
TSC	Titanatos de sodio calcinados
UV	Ultravioleta

CAPÍTULO I. GENERALIDADES DEL PROYECTO

INTRODUCCIÓN

La fotocatálisis heterogénea ha sido estudiada como una técnica de mitigación viable para el control de contaminantes atmosféricos (Paz, 2010). En particular, los NOx, son contaminantes criterio que por sus propiedades oxidantes y, debido a sus efectos negativos a la salud, han despertado el interés en investigaciones dedicadas a la disminución de este gas en la atmosfera (Kampa *et al.,* 2008). Los materiales semiconductores que tienen actividad fotocatalítica presentan características deseables como; alta área superficial, selectividad, gran durabilidad, bajo costo, baja toxicidad, intervalo amplio de fotoactividad y estabilidad (Hernández *et al.,* 2015). El TiO_2 es un seminconductor que ha sido ampliamente usado para la degradación de contaminantes mediante la fotocatálisis. Por otro lado, los materiales basados en este como los titanatos de sodio, también han demostrado tener actividad fotocatalítica y ser candidatos viables para la degradación de contaminantes atmosféricos. Kasuga, *et al.,* (1998) desarrollaron un método mediante la síntesis hidrotermal que permite obtener titanato de sodio nanoestructurado, utilizando un medio alcalino altamente concentrado y diferentes lavados en medios ácidos. Sin embargo, es posible obtener estas estructuras mediante métodos más amigables con el ambiente mediante la disminución de la concentración de reactivos, energía y tiempos de síntesis (Morgan *et al*., 2008).

El uso de titanatos de sodio ha demostrado buenas eficiencias en la degradación fotocatalítica de NOx. Además, la modificación de los mismos mediante tratamientos térmicos y el dopaje con diferentes metales, se propone como una alternativa para el aumento de la actividad fotocatalitica (Barrocas *et al.,* 2016). Estas eficiencias se han obtenido a nivel laboratorio, con diferentes arreglos experimentales, donde la concentración inicial de NOx es baja (1000 ppb) (Wu & Van de Krol, 2012). Esto significa un área de oportunidad que permite desarrollar investigación para el uso de sistemas donde las concentraciones de contaminante se encuentren próximas a las alcanzadas en la atmosfera para cumplir con la normatividad oficial mexicana (NOM-041-SEMARNAT-2015, NOM-042-SEMARNAT-2003 y NOM-044-SEMARNAT-2017). Donde los materiales sintetizados deben ser capaces de degradar los contaminantes mediante la reducción fotocatalítica de NOx a compuestos inocuos como N_2 y O_2.

HIPÓTESIS

La síntesis hidrotermal alcalina permitirá formar dos fases de titanatos de sodio con actividad fotocatalítica en el rango de luz UV, los cuales tendrán la capacidad de degradar NO.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Determinar las propiedades fisicoquímicas de las fases formadas de titanatos de sodio, sintetizados por una ruta hidrotermal, mediante su caracterización fisicoquímica y evaluar su desempeño en la reacción de reducción de NOx.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Estudiar las condiciones de síntesis hidrotermal para obtener una combinación de fases de titanato de sodio.
2. Determinar las características fisicoquímicas de los titanatos de sodio y evaluar su desempeño como fotocatalizadores reductores de NOx.
3. Determinar la máxima eficiencia de los fotocatalizadores.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 Problemática ambiental

La Cooperación en Red Euro Americana para el Desarrollo Sostenible, describe que para el 2025, en el mundo se encontrarán 3,000 millones de personas con escasez de agua en al menos 48 países. Actualmente, aproximadamente 826 millones de personas padecen de hambre y los salarios mínimos no satisfacen las necesidades básicas. Esto trae consigo limitación en las personas afectadas para preocuparse por el ambiente y no contaminarlo (Brown, 2009). A continuación, se presenta una tabla con información que manifiesta datos preocupantes sobre la contaminación del ambiente a través del tiempo.

Tabla 1. *Parámetros afectados por la participación directa o indirecta del hombre en los últimos años.*

Parámetro	**Antes**	**Después**	**Predicción**	**Fuente**
Aire	En 1750 la concentración de CO_2 era de 280 ppm.	En el 2000 la concentración aumentó a 367 ppm.	970 ppm a finales del siglo.	(Brown, 2009)
Agua	En 1990 los ríos de América Latina, África y Asia presentaba altos niveles de contaminación patógena, demanda química de oxígeno (DQO) y sólidos disueltos totales (SDT).	Para el 2010 la contaminación patógena[1] y DQO aumentaron un 50% y los SDT un 30%.	Se afectarán entre 8 y 25 millones de personas de América Latina; entre 32 y 164 millones en África y entre 31 y 134 en Asia.	(United Nations Environment Programme (UNEP), 2016)
Suelo	La contaminación estaba localizada, en las primeras etapas del desarrollo urbano, en un asentamiento, un río cercano al espacio urbano,	A finales del siglo XX, la contaminación ha aumentado a un nivel sin precedentes, afectando a todo el planeta, y especialmente a sus mecanismos reguladores globales.	Se encuentran evidencias de la existencia de rasgos característicos de la respuesta contemporánea a la planetización de la contaminación	(Godelier, 1974)

[1] Contaminación patógena en la que las concentraciones mensuales en caudal de bacteria coliformes fecales son de > 1000 cfu/100ml[4]

Además, la alteración del clima se propicia por la tala ilegal e inmoderada de áreas verdes. Se estima que el 30% de los bosques y selvas se han transformado en terrenos agrícolas lo que genera emisiones a la atmósfera el dióxido de carbono (CO_2).

1.1.1 Contaminantes atmosféricos

La atmósfera consiste casi completamente de N_2 (proporción de mezcla de volumen del 78.1%) y O_2 (20.9% relación de mezcla de volumen), junto con una cantidad de gases traza, como el Ar (proporción de mezcla de volumen del 0.93%) y He. Además, contiene trazas de CO_2, O_3 y vapor de agua. De este último, las cantidades son muy variables. Típicamente tienen una relación de mezcla de volumen de aproximadamente del 1% (Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007).

La contaminación atmosférica se define como la presencia de diferentes agentes físicos o químicos que afectan o generan riesgo o molestia a los seres que habitan el planeta. Esta definición permite saber que la contaminación siempre ha existido debido a procesos naturales con la coexistencia de los seres vivos. El descubrimiento de la transformación de la materia en calor a través del fuego y la combustión marcó el inicio de la contaminación antropogénica que aumentó en forma gradual desde la revolución industrial y con el uso de combustible fósiles para la generación de energía (Aránguez *et al*., 1999).

Aunque la naturaleza genera contaminantes por la actividad volcánica, incendios forestales y actividad bacteriana, la mayor aportación de contaminantes a la atmósfera se originan en procesos donde son utilizados hidrocarburos fósiles oxidados a altas temperaturas mediante el proceso de combustión. Cabe señalar que el petróleo, el carbón y el gas natural producen alrededor del 88% de la energía, requerida por la humanidad, a través de su combustión (Reyes, 1999). Como consecuencia, los compuestos que se generan al quemar combustibles a altas temperatudas, CO, CO_2, NOx, compuestos orgánicos volatiles (COV's), y el SO_2 son los principales contaminantes atmosféricos antropogenicos (Aránguez *et al.,* 1999).

A continuación se presentan unas generalidades de los principales contaminantes atmosféricos.

Dióxido de Azufre (SO_2)

El SO_2 es un gas incoloro que se genera en la combustión del carbón y petroleo, principalmente. Produce efectos negativos en la salud y es dañino para algunas especies de la flora. Naturalmente, es producido por la acción de algunas bacterias, así como por las emisiones de sulfuro de hidrógeno y las emisiones volcánicas. También, se emite a la atmósfera por la quema de los combustibles que contienen azufre en su composición y, debido a su gran solubilidad en el agua, al reaccionar en la atmósfera, generadora la denominada lluvia ácida. En los seres humanos, este compuesto estimula la secreción de mucosidad y causa la muerte a la exposición a 500 ppm. También ha sido relacionado con el deterioro de los materiales de construcción (Manahan, 2007). Presenta toxicidad aguda (LD50 y LC50): CL 50 (1 hr): 2520 ppm especia: Rata.

Monóxido de Carbono (CO)

Es altamente tóxico debido a que puede causar la muerte si es respirado en niveles elevados debido a un envenenamiento, incluso en pocos minutos. Lo anterior se debe a que posee una afinidad por el grupo hemo mayor que el oxígeno (Katzung *et al.,* 2010). En las áreas urbanas los niveles de CO muestran una correlación positiva con la densidad del tráfico vehícular y una correlación negativa con la velocidad del viento. Esto provoca niveles promedio mayores en áreas urbanas que en las áreas remotas (Manahan, 2007). Presenta toxicidad aguda (LD50 y LC50): CL 50 (1 hr): 3760 ppm especia: Rata.

Óxidos de Nitrógeno (NOx)

La formación de los NOx depende del contenido de nitrógeno en el combustible, y puede constituir hasta el 50% de las emisiones de NOx en combustibles con alto contenido de nitrógeno; principalmente en el carbón y en los combustibles pesados, como el diésel (Mendoza *et al.,* 2010). Las fuentes más comunes de NOx en la naturaleza son la descomposición bacteriana de nitratos orgánicos, los incendios forestales, quema de rastrojos y la actividad volcánica (Marqués, 2015). Los datos toxicológicos de los NOx variarán dependiendo de su composición, sin embargo, a partir de 25 ppm, es posible experimentar irritación pulmonar. LC50 (Inhalación-rata) 88 ppm/4 horas LC50 (Inhalación-ratón) 1000 ppm/10 minutos.

Ozono (O_3)

En la troposfera, el ozono se crea tanto de forma natural como mediante reacciones fotoquímicas que involucran gases resultantes de actividades humanas (smog). El O_3 troposférico actúa como un gas de efecto invernadero (GEI). En la estratosfera, el O_3 se crea por la interacción entre la radiación solar ultravioleta y el O_2. El O_3 estratosférico juega un papel dominante en el balance radiativo estratosférico y, su concentración es más alta en la capa de ozono. El ozono presenta efectos negativos en la salud, que aunque pueden ser transitorios, éstos dependen directamente de la exposición y se pueden presentar como cambios en la capacidad pulmonar, resistencia al flujo, permeabilidad epitelial y reactividad en bronquios (Lippmann, 1989). Una exposición aguda a aproximadamente 11 ppm por 15 minutos provoca severa irritación respiratoria y casi inconsciencia. Una exposición de 30 minutos a 50 ppm se considera potencialmente letal.

Compuestos Orgánicos Volátiles (COV's)

Son compuestos orgánicos constituidos fundamentalmente por carbono, que se convierten fácilmente en vapor o gas. En general son compuestos con puntos de ebullición que oscilan entre 50 y 260º C. Los heteroátomos más habituales que forman parte de los COV's suelen ser O, F, Cl, Br, S o N. El término COV agrupa a una gran cantidad de tipos de compuestos químicos, entre los que se incluyen los hidrocarburos alifáticos y aromáticos (clorados o no), y otros compuestos como aldehídos, cetonas, éteres, ácidos y alcoholes. Los COV's también son liberados por la quema de combustibles, pero paralelamente son liberados por disolventes, pinturas, pegamentos y otros productos empleados y almacenados en los hogares y centros de trabajo (Sánchez *et al.,* 2007).

Amoniaco (NH_3)

El amoniaco, característico por su olor repulsivo, es un gas incoloro que se emite a la atmósfera principalmente mediante las prácticas agrícolas y es identificado como uno de los contaminantes ácidos más importantes. Los gases acidificantes generalmente permanecen en el aire y después de un periodo se dispersan. Su deposición puede ocasionar diferentes problemas en sistemas sensibles a la acidificación siendo afectadas diferentes áreas, incluso si estas se encuentran alejadas de la fuente que los emitió. Es conocido por ser una sustancia irritante y tóxica, en seres humanos expuestos a altas concentraciones a la sustancia, puede causar traqueobronquitis,

que obstruye el flujo de aire en garganta, así mismo se asocia con sinusitis, inflamación de la membrana mucosa y bronquitis, así como síntomas similares a los del asma cuando han sido expuestos prolongadamente en bajas concentraciones (Sundblad *et al.,* 2004). El amoniaco presenta toxicidad aguda (LD50 y LC50): CL 50 (1 hr): 7338 ppm especia: Rata.

Material particulado ($PM_{2.5}$ y PM_{10})

El material particulado atmosférico varía en sus características fisicoquímicas dependiendo de la fuente, la forma en la que se generó y su composición. Todo eso repercutirá en los efectos en la salud que puedan provocar y la afectación al ambiente. La normatividad y monitoreo se centraliza en el tamaño de la partícula debido a que es el factor que limita el grado de penetración en las vías respiratorias. Se dividen, por el diámetro de la partícula, en dos grandes grupos (Tabla 2).

Tabla 2. *Comparación de material particulado en suspensión (Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente, España, 2016)*

Clasificación	**Características**
PM_{10}	• Partículas menores a 10 µm de diámetro. • Tienen mayor acceso a las vias respiratorias. • Principalmente emitidas por incendios forestales, emisiones volcánicas, agricultura, construcción, resuspensión de polvo, actividades industriales.
$PM_{2.5}$	• Compuestas principalmente por partículas secundarias. • Se forman en la atmósfera por precursores gaseosos (NOx, SO_2, COV's, NH_3, entre otros) • Los procesos que las forman son reacciones químicas.

1.1.2 Fuentes principales de contaminantes atmosféricos

Para el caso de México se tiene el Inventario Nacional de Emisiones 2013. Principalmente se reportan los contaminantes que se encuentran en asentamientos urbanos provienen de las fuentes que se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. *Inventario nacional de emisiones de GEI por sectores de interés nacional 2013 (Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático y Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2015).*

Categoría de emisión	**Contaminante**		
	CO_2	**CH_4 (COV)**	**N_2O**
Total de emisiones nacionales (ton/año)	***468,243.081***	***125,531.22***	***29,767.424***
Petróleo y gas	49,510.6	30,944.656	0.000
Generación Eléctrica	125,966.806	110.293	530.557
Residencial y comercial	23,028.001	2,281.064	330.284
Industria	97,864.438	9,910.303	518.695
Fuentes móviles	169,863.136	273.158	1,334.658
Residuos	1,630.107	27,391.442	1,881.438
Agropecuario	379.993	54,620.301	25,171.792

Para el caso de fuentes móviles las emisiones se dividen en categorías por su fuente (Tabla 4).

Tabla 4. *Inventario nacional de emisiones de GEI por sectores de interés nacional 2013 (Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático y Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2015).*

Fuentes móviles	**Contaminante**		
	CO_2	**CH_4 (COV)**	**N_2O**
Total de emisiones nacionales (ton/año)	***169,863.136***	***273.158***	***1,334.658***
Vehículos carreteros a gasolina	84,986.354	178.596	717.274
Vehículos carreteros a diésel	63,995.937	55.657	271.606
Maquinaria de construcción	742.493	1.077	5.75
Maquinaria agrícola	8,985.259	32.367	69.670
Ferrocarril	1,897.383	3.119	203.366
Marítimo (buques, pequeñas)	2,149.573	0.949	14.310
Aviación	7,106.138	1.391	52.675

En terminos de porcentaje, la figura 1 se grafican las emisiones de GEI presentadas en la Tabla 4.

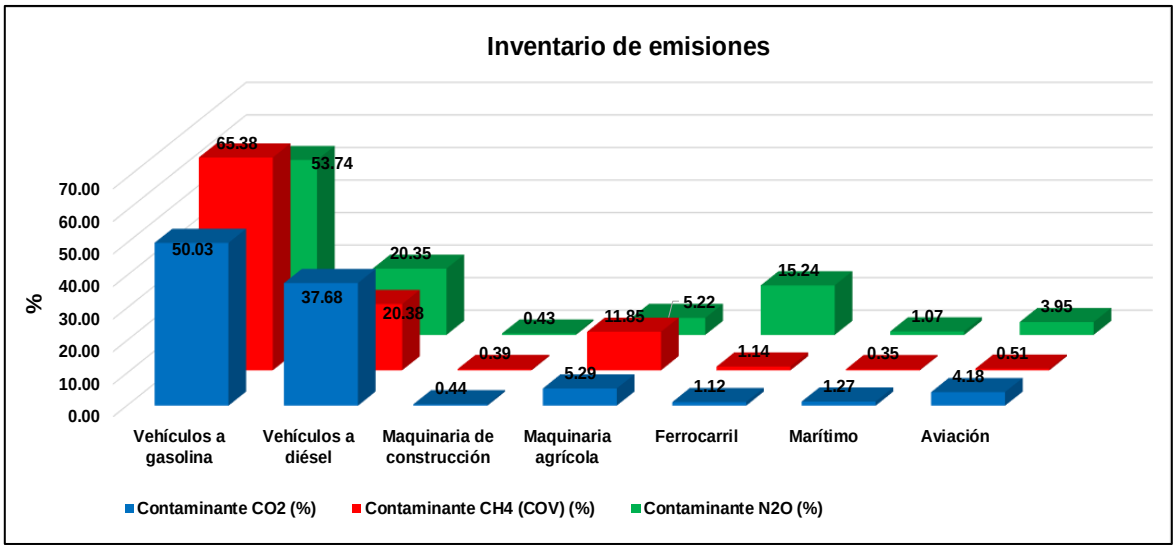

Figura 1. *Porcentaje de emisiones de GEI con respecto a toneladas emitidas a la atmósfera de CO_2, COV's, y N_2O para el año 2015 en México.*

En la Tabla 5 se muestran las características principales de los contaminantes químicos y las fuentes que los producen. Se hace la distinción entre contaminantes primarios y secundarios.

Tabla 5. *Descripcion de los principales contaminantes atmosféricos químicos y sus fuentes (Ballester, 2005).*

Contaminante	**Formación**	**Estado físico**	**Fuentes**
Partículas en suspensión	Primaria y secundaria	Sólido, líquido	Vehículos, procesos industriales, humo de tabaco.
Dióxido de azufre (SO_2)	Primaria	Gaseoso	Procesos industriales, vehículos.
Dióxido de Nitrogeno (NO_2)	Primaria y secundaria	Gaseoso	Vehículos, estufas y cocinas de gas.
Monóxido de Carbono (CO)	Primaria	Gaseoso	Vehículos, combustion en interiores, humo de tabaco.
COV's	Primaria y secundaria	Gaseoso	Vehículos, industria, humo de tabaco, combustión en interiores
Plomo (Pb)	Primaria	(partículas pequeñas)	Vehículos, industria
Ozono (O_3)	Secundaria	Gaseoso	Vehículos (secundario a foto-oxidación de NOx y COV's

La mayoría de las emisiones a la atmósfera se relaciona con actividades antropogénicas, específicamente en el área de transporte y producción de energía e industria. Los contaminantes gaseosos son producidos en la combustión de las gasolinas y diésel; sin embargo, el contenido de estos incluye al plomo que, aunque ha sido limitado y restringido, derivado de su uso como aditivo para los combustibles, éste sigue presente en la atmósfera por su uso general en la industria química de esmaltes y pigmentos y se emiten como partículas o compuestos gaseosos. Estudios como el de Chiaradia *et al.,* (1997) han sido desarrollados después de la eliminación de gasolinas con contenido de Pb y han determinado que la persistencia de este elemento en el aire se debe al que se ha depositado en el suelo y ha sido redispersado al aire con la quema de rastrojo y madera.

1.1.3 Gases de Efecto Invernadero (GEI)

Los GEI absorben efectivamente la radiación infrarroja térmica, emitida por la superficie de la Tierra, de la atmósfera misma debido a los mismos gases, y por las nubes. Así, los GEI atrapan el calor dentro del sistema de la superficie troposférica y esto genera el efecto invernadero aumentando la temperatura atmosférica, este fenómeno se aprecia en la figura 2.

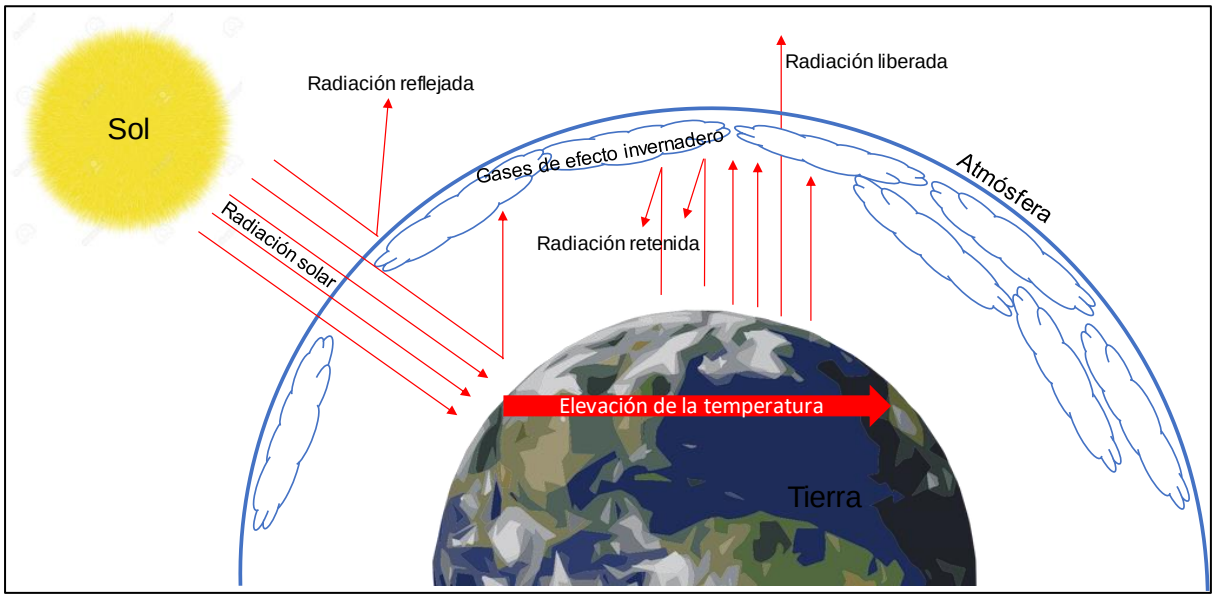

Figura 2. *Esquema representativo de los GEI y su efecto en la atmósfera.*

En la troposfera, la temperatura generalmente disminuye con la altura. La radiación infrarroja emitida al espacio se origina desde una altitud con una temperatura de, en

promedio, -19 ° C, en equilibrio con la radiación solar entrante neta. En la superficie de la Tierra se mantiene a una temperatura mucho más alta, en promedio, +14 ° C. Un aumento en la concentración de los GEI conduce a una mayor opacidad infrarroja de la atmósfera y, por lo tanto, a una radiación efectiva en el espacio desde una altitud más alta a una temperatura más baja (Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007).

Los principales GEI son los siguientes: vapor de agua (H_2O), CO_2, N_2O, (CH_4) y el O_3. Además, en la atmósfera hay varios GEI generados totalmente por el hombre, como los halocarbonos y otras sustancias que contienen Cl y Br. Todos estos están incluidos en el Protocolo de Montreal. Además del CO_2, N_2O y CH_4, el Protocolo de Kioto considera al SF_6, hidrofluorocarbonos (HFC) y perfluorocarbonos (PFC) como GEI (Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007).

1.1.4 Daños a la Salud

El consenso científico ha decretado que los GEI causarán el calentamiento y otros cambios climáticos. El Panel Intergubernamental del Cambio Climático (IPCC) ha pronosticado un aumento de la temperatura promedio anual para el año 2100 de 1.4 a 5.8 ºC, lo que expresa que esta variabilidad espera un planeta más caliente.

Actualmente el uso de modelos para la predicción del cambio climático hace más comprensibles los efectos y algunos escenarios catastróficos se aprecian en la Tabla 6 (McMichael *et al*., 2006).

Tabla 6. *Relación entre variaciones climáticas y salud pública (McMichael et al., 2006).*

Variación climática	**Efecto directo**	**Efecto indirecto**	**Consideración**
Eventos climáticos extremos	Largos periodos de altas temperaturas, lluvias torrenciales, inundaciones, sequías, tormentas.	Altos niveles de estrés en la población afectada.	Entendimiento de los riesgos presentes para prever futuras contingencias.
Estrés térmico	Aumento de tasas de mortalidad donde la población se encuentra fuera de su zona de confort.	La relación de la temperatura de mortalidad varía dependiendo de la latitud y la zona climática.	En el hemisferio Norte se ha encontrado una relación entre el aumento de temperatura y la mortalidad con personas de la tercera edad cuando se presentan ondas de calor.
Inundaciones	Son el resultado de la interacción de la lluvia, la escorrentía superficial, la evaporación, el viento, el nivel del mar y la topografía local.	Los asentamientos y tierras cultivables en las costas corren un riesgo debido a los aumentos en los niveles del mar.	Son eventos de poca probabilidad, pero de alto impacto que presentan desordenes en la infraestructura y la organización social.
Enfermedades infecciosas	Muchos agentes infecciosos son altamente sensibles a las condiciones climatológicas.	Algunos patógenos (salmonela y la bacteria del cólera) proliferan más rápidamente a temperaturas altas.	La migración poblacional de habitantes de zonas frías a más calientes propicia el aumento de huéspedes de patógenos asociados a enfermedades infecciosas.

Para el 2005, La Organización Mundial de la Salud (OMS) había estimado que en las últimas 3 décadas el cambio climático y el calentamiento global, fueron las causas de que en promedio murieran 150,000 personas. Así mismo, se determinó que muchas enfermedades, como afecciones en los sistemas cardiovasculares y respiratorios hasta la transmision alterada de enfermedadas infecciosas y desnutrición, se habían relacionado con el desorden climático (Patz *et al*., 2005).

1.1.5 Óxidos de Nitrógeno (NOx)

NOx es un término general para nombrar al conjunto de gases que contienen nitrógeno y oxígeno en diferentes proporciones (por lo general NO_2 + NO = NOx). Los

NOx son formados a altas temperaturas a través de una reacción endotérmica entre el N_2 y el O_2 en fase gaseosa. El óxido nítrico (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO_2) son comúnmente emitidos por procesos de combustión que tienen lugar en motores de combustión interna. Además, están involucrados en la formación de O_3 troposférico, aerosoles y lluvia ácida (Galán *et al*., 2006). En un estudio realizado por Künzli *et al.,* (2000) se evidenció que la presencia de NOx en la atmósfera se relaciona con muertes prematuras y enfermedades respiratorias, principalmente en grandes centros industriales y ciudades. Además, desde los años 70's las concentraciones de O_3 se atribuían a la relación que existe entre los NOx y otros contaminantes como lo indica Crutzen *et al*., (1970).

1.1.5.1 Mecanismos de formación de NOx

En las fuentes de emisión donde son producidos, los gases son constituidos por NO y NO_2. En la mayoría de las condiciones pueden ser encontrados N_2O, N_2O_5 y NO_3. Los mecanismos de formación de NOx han sido estudiados por Hoekman y Robbins, (2012) donde destacan como más importantes los siguientes mecanismos de formación.

1.1.5.1.1 NOx térmicos

En temperaturas altas, como las que existen en las cámaras de combustión de un motor diésel, el N_2 y el O_2 pueden reaccionar a través de una serie de reacciones descrita por el mecanismo de Zeldovich *et al.,* (1947). Los autores proponen el siguiente par de reacciones:

$$O + N_2 \rightarrow NO + N \tag{1}$$

$$N + O_2 \rightarrow NO + O \tag{2}$$

La formación de NOx ocurre a temperaturas superiores a los 1500° C. La velocidad de formación aumenta de manera significativa al aumentar la temperatura. La cinética del mecanismo de Zeldovich es tal que la escala de tiempo de la formación de NOx es comparable a la duración de la combustión en un motor (Mueller *et al.,* 2009). Debido a esto, cualquier efecto del combustible que aumente el tiempo de residencia de la mezcla dentro del cilindro, o aumente la temperatura en el cilindro, podría conducir a un aumento en la producción del NOx térmico.

1.1.5.1.2 NOx rápido (de Fenimore)

Los NOx rápidos, o de Fenimore, llevan su nombre por haber sido identificados primeramente por el autor en 1971 y son aquellos que involucran fragmentos de hidrocarburos intermedios en la quema del combustible como CH y CH_2 que reaccionan con N_2. Las especies que contienen C y N_2 resultantes proceden luego a través de vías de reacción que implican O_2 para producir NOx.

La formación de NOx es prevalente en condiciones donde el combustible es abundante pues existe gran cantidad de fragmentos de hidrocarburos disponibles para reaccionar con el N_2. Debido a esta dependencia, los NOx rápidos son sensibles a la química del combustible mientras que los térmicos son insensibles. Aunque se conoce que los NOx térmicos dominan generalmente la formación total de NOx, los cambios en la química del combustible o en las condiciones de operación pueden cambiar la importancia relativa de los NOx térmicos y rápidos.

Los NOx producidos por el mecanismo de Fenimore prevalecen más en llamas intensas y su formación implica muchas especies intermedias cuando los fragmentos de hidrocarburos reaccionan con el N_2 en la cámara de combustión para formar especies nitrogenadas como el HCN (ácido cianhídrico). Estos compuestos reaccionan con el N_2 atmosférico y los NOx rápidos se vuelven más sensibles que los térmicos debido a la dependencia con los fragmentos de hidrocarburos (Palash et al., 2013). Así mismo, Ren & Li, (2011) estudiaron el mecanismo de formación del NOx donde se estimó que, para obtener la formación total de NOx, el NOx rápido también debía ser considerado y corroboraron los resultados de Miller & Bowman, (1989).

Galán *et al.*, (2006) resaltaron la importancia de la química de la atmósfera y la presencia de los NOx como formadores de contaminantes secundarios como el O_3 y el HNO_3, donde diferencían el comportamiento en los mecanismos de reacción que proponen a continuación.

- Mecanismo de reacción durante el día.

La fuente de mayor aportación durante el día son los procesos de combustión, formando NO, el cual se oxida a NO_2 (reacción 3).

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2 \qquad (3)$$

Esta reacción depende directamente de la concentración del NO. Si los valores de concentración son altos, la conversión es rápida. Si la concentración es baja, la reacción es lenta. El NO puede reaccionar con el O_3 y producir NO_2 (reacción 4).

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \qquad (4)$$

En el día, el NO_2 debido a la fotólisis, sufre una reducción a NO, permitiendo formar O_3.

$$NO_2 + hv\ (290nm < \lambda < 430\ nm) \rightarrow NO + O^x \qquad (5)$$

$$O^x + O_2 \rightarrow O_3 \qquad (6)$$

Dónde: O_2= oxígeno diatómico.

M= corresponde con una tercera molécula (N_2, O_2).

Las concentraciones necesarias de NO_2 para la producción de O_3 son de 0.02 ppb a 0.03 ppb. Una pequeña cantidad generada de NO en la reacción (5), puede reaccionar con el radical hidroperóxido (HO_2) u otro radical peróxido generando NO_2. En episodios de smog de NO_2, donde los niveles de O_3 son menores a 30 ppb, el NO_2 es formado mediante la reacción (7).

$$NO + NO + O_2 \rightarrow 2NO_2 \qquad (7)$$

La reacción para formar ácido nítrico (HNO_3) a partir de OH y NO_2 es importante durante el día pues ayuda al control de los niveles de los NOx en la atmósfera.

$$OH + NO_2 \rightarrow HNO_3 \qquad (8)$$

$$HO_2 + NO_2 \rightarrow HO_2NO_2 \qquad (9)$$

$$OH + NO \rightarrow HONO \qquad (10)$$

El ácido nitroso (HONO) puede formar también mediante las reacciones (11, 12, 13 y 14).

$$NO + NO_2 + H_2O \rightarrow 2HONO \qquad (11)$$

$$2NO_2 + H_2O \rightarrow HONO + HNO_3 \qquad (12)$$

$$NO + NO_2 \rightarrow N_2O_3 \qquad (13)$$

$$N_2O_3 + H_2O \rightarrow 2HONO \qquad (14)$$

El ácido nitroso (HONO) funge como reservorio de manera temporal para NOx debido a que puede ser fotolizado por la radiación ultravioleta.

$$HONO + hv \rightarrow OH + NO \tag{15}$$

Existe una relación del NO y el NO_2 con el radical peroxilo que permite formar diferentes nitratos orgánicos como se muestra en las reacciones (16 y 17).

$$RO_2 + NO \rightarrow RO_2NO_2 \tag{16}$$

$$RO_2 + NO_2 \rightarrow RO_2NO_2 \tag{17}$$

Las diferentes reacciones de los NOx están representadas en la Figura 3.

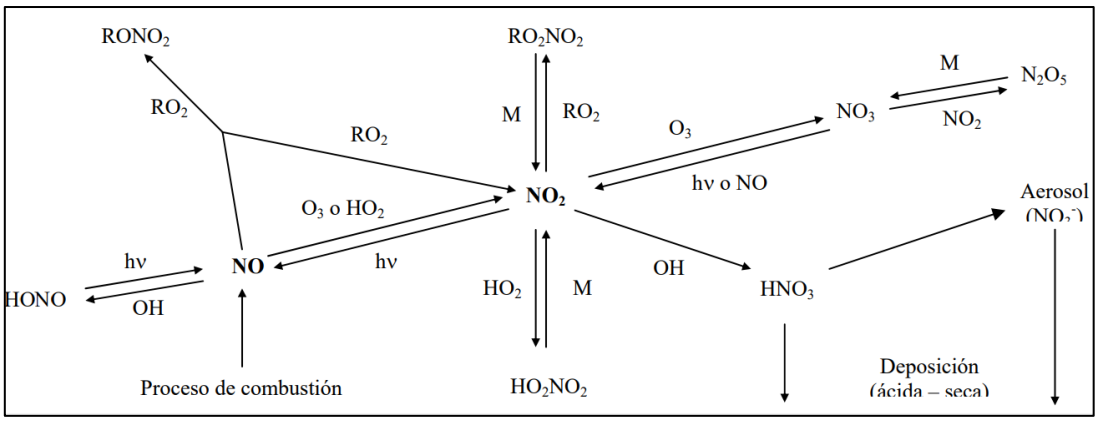

Figura 3. *Reacciones químicas de los óxidos de nitrógeno durante el día (Galán et al., 2006)*

La interacción de los NOx junto con los COV's también tiene un papel importante para formar O_3 troposférico. El O_3 es un contaminante secundario y fotoquímico que necesita luz solar y contaminantes primarios para su formación y depende de la relación NOx/COV como se muestra en la Figura 4.

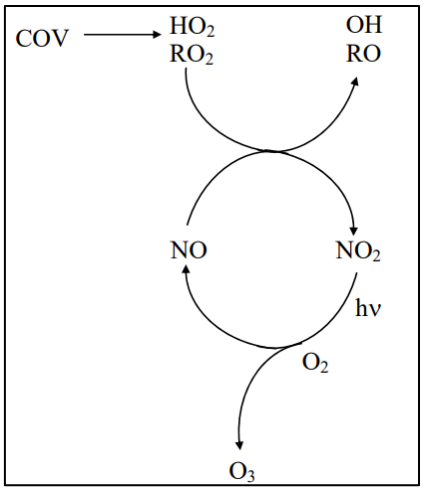

Figura 4. *Reacciones químicas de NOx al entrar en contacto con los COV's (Galán et al., 2006).*

El alto impacto que estos compuestos representan a la salud pública y al ambiente ha obligado a los gobiernos a estudiarlos de manera continua y a monitorearlos. Algunos de los aspectos considerados se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. *Tópicos importantes de los NOx (Gobierno de la Ciudad de México, 2017)*

Tópicos importantes	**Características**
Legislación	La Norma Oficial Mexicana (NOM-041-SEMARNAT-2015) Que establece los límites máximos permisibles de emisión de gases contaminantes provenientes del escape de los vehículos automotores en circulación que usan gasolina como combustible. El límite máximo permisible para NOx es de 2500 ppm.
Industria	La emisión de estos contaminantes ocurre en todos los procesos de combustión a altas temperaturas y también en la generación de energía eléctrica.
Vehículos	Todos los vehículos que utilizan motor de combustión producen NOx. En la Ciudad de México, son la principal fuente de emisión de este contaminante.
Partículas suspendidas	Los NOx y las partículas suspendidas tienen una estrecha relación ya que provienen de la misma fuente de combustión. Además, los NOx en la atmósfera al oxidarse reaccionan con otros gases para formar aerosoles.
Efectos en la salud	La exposición a altas concentraciones puede ocasionar daño en la membrana celular del tejido pulmonar. A bajas concentraciones puede ocasionar irritación en las vías respiratorias o agravar los síntomas de enfermedades respiratorias como bronquitis y pulmonía.
Lluvia ácida	En la atmósfera los NOx reaccionan con otros compuestos para formar el HNO_3. Este se mezcla con el agua de lluvia disminuyendo su pH y precipita en forma de lluvia ácida.

El resultado de esos monitoreos se muestra en la Tabla 8 para el estado de Querétaro.

Tabla 8. *Emisiones totales del estado de Querétaro por tipo de fuente. (Gobierno del Estado de Querétaro, 2015)*

Categoría	**Emisiones ton/año**						
	PM_{10}	**$PM_{2.5}$**	**SOx**	**CO**	**NOx**	**COV**	**NH_3**
Fuentes fijas	1,584.02	1,482.39	3,614.89	5,456.51	12,176.85	4,486.40	133.07
Fuentes de área	9,037.06	4,946.85	89.38	31,117.59	3,068.49	51,345.58	32,807.71
Fuentes Naturales	-	-	-	-	9774.55	56416.20	-
Fuentes móviles	817.73	739.08	544.01	149,991.63	24,726.71	13,049.06	208.15
TOTAL	**11,439.80**	**7,168.32**	**4,248.29**	**186,565.73**	**49,746.60**	**125,297.24**	**33,148.93**

Se aprecia que, para el estado de Querétaro, se emitieron a la atmósfera más de 49 mil toneladas de NOx en el año 2015. Casi el 50% de estas emisiones son generadas por fuentes móviles.

1.2 Técnicas para el tratamiento de NOx

Se han desarrollado diversos métodos para la eliminación de emisiones de los NOx y se pueden dividir en primarios y procedimientos secundarios, se muestran en la figura 5. Por un lado, los primarios actúan antes de la formación de los NOx. Existe una gran variedad de técnicas primarias, aunque todas se basan en la modificación de los parámetros de operación o del diseño de los sistemas de combustión de las instalaciones. El inconveniente que presentan es que la disminución de NOx alcanzada mediante estos sistemas no sobrepasa el 50-60%, lo que supone una limitación para cumplir la legislación vigente (Envitech, 2016).

Una alternativa para la disminución de los NOx es la combinación de los sistemas catalíticos de NSR (NOx Storage-Reduction) y SCR (Reducción Catalítica Selectiva) que puede conducir a una mayor conversión de NOx hacia N_2 con un aumento en la selectividad, implementando ambas tecnologías en conjunto. Aunque existen los beneficios de este sistema hibrido, se debe considerar como un inconveniente típico el envenenamiento de los catalizadores por óxidos de azufre. Por lo tanto, el principal inconveniente de la implementación de esta tecnología es diseñar y acomodar a los

catalizadores para realizar cada una de las fases de la reacción catalítica. Esto representa un gran inconveniente cuando se trabaja con niveles de emisión muy bajos (Envitech, 2016).

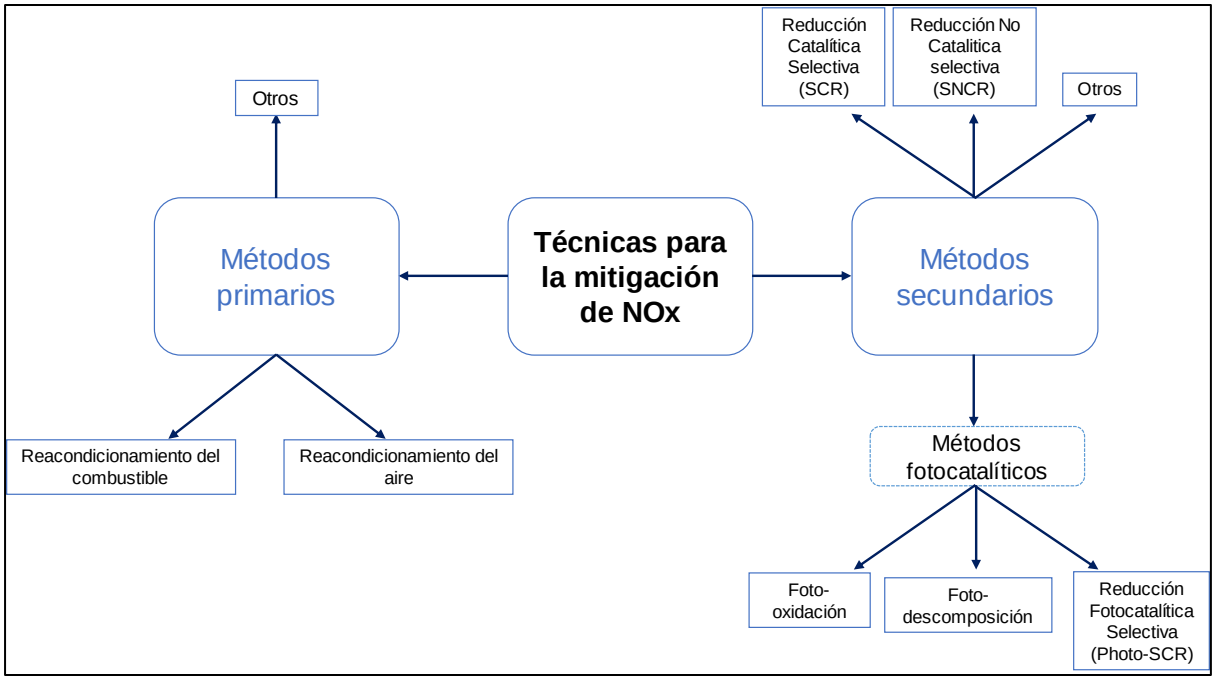

Figura 5. *Clasificación de las técnicas de mitigación de NOx.*

La reducción catalítica foto-selectiva (foto-SCR) ha resultado una técnica muy atractiva de eliminar NOx debido a que permite la transformación de contaminantes en compuestos gaseosos inofensivos, como N_2, sin el uso de altas temperaturas. Este proceso ocurre en una superficie de fotocatalizador e implica la reducción de NOx en presencia de un reductor agente bajo irradiación de luz. Sin embargo, la aplicación de Foto-SCR con hidrocarburos o CO en escenarios reales no es fácil. Una de Las principales dificultades son la influencia del agua y el oxígeno. La oxidación de los hidrocarburos en CO_2 debe ser considerada en los sistemas, así mismo otro problema es que los compuestos no deseados (por ejemplo, N_2O) puede aparecer como subproductos intermedios (Lasek *et al.,* 2013).

1.3 Fotocatálisis

Los procesos de oxidación avanzada (POA) se definen como los procesos que propician la formación de radicales hidroxilo (OH), que son altamente reactivos debido a su naturaleza y a que presentan un elevado potencial de oxidación (aproximadamente E^o=2.8 V). Esta característica hace a estos procesos altamente efectivos para oxidar diferentes compuestos por la abstracción de hidrógeno, donde,

por ejemplo, se pueden fomentar reacciones de oxidación que conducen a la mineralización de compuestos orgánicos. (Garcés *et al*., 2004)

1.3.1 Principios de fotocatálisis heterogenea

Un catalizador acelera una reacción química al disminuir la activación libre de la entalpía de la reacción sin consumirse como un reactivo. La fotocatálisis se puede definir como la aceleración de una fotorreacción en presencia de un catalizador mediante la incidencia de energía con una determinada longitud de onda, es decir, mediante la luz. Esto último significa que una entidad molecular se altera fotoquímicamente como resultado de la absorción de radiación por parte de otra entidad molecular.

En la fotocatálisis heterogénea, la fase de los catalizadores es diferente a la fase de los reactantes y, por lo tanto, este proceso se basa en la eficacia del fotocatalizador de adsorber reactantes y fotones simultáneamente. El proceso se inicia cuando un fotón con energía igual o mayor que la energía del espacio de banda (Band gap) alcanza la superficie del fotocatalizador, dando como resultado la excitación (Kenens, 2015). Esto conduce a la generación de portadores de carga, que pueden ser positivos o negativos. Cuando un electrón migra de la Banda de Valencia (BV) a la Banda de Conducción (BC), deja un sitio vacante el hueco (h^+). Este hueco se comporta como un portador de carga porque un electrón libre de un sitio cercano puede transferirse al agujero. Como el electrón abandona un sitio, un nuevo hueco es creado; por lo tanto, el efecto neto puede verse como el agujero que migra a través del material.

El agujero actúa como una partícula con una carga positiva. Los electrones móviles (e^-) que se promueven en la banda de conducción son los portadores de carga negativa y, los orificios positivos se mueven en la dirección opuesta a los electrones en presencia de un campo eléctrico. Posteriormente, estos portadores migrarán a través de la partícula e iniciarán una reacción fotocatalítica la cual se muestra en la Figura 6 (Serway & Jewett, 2014).

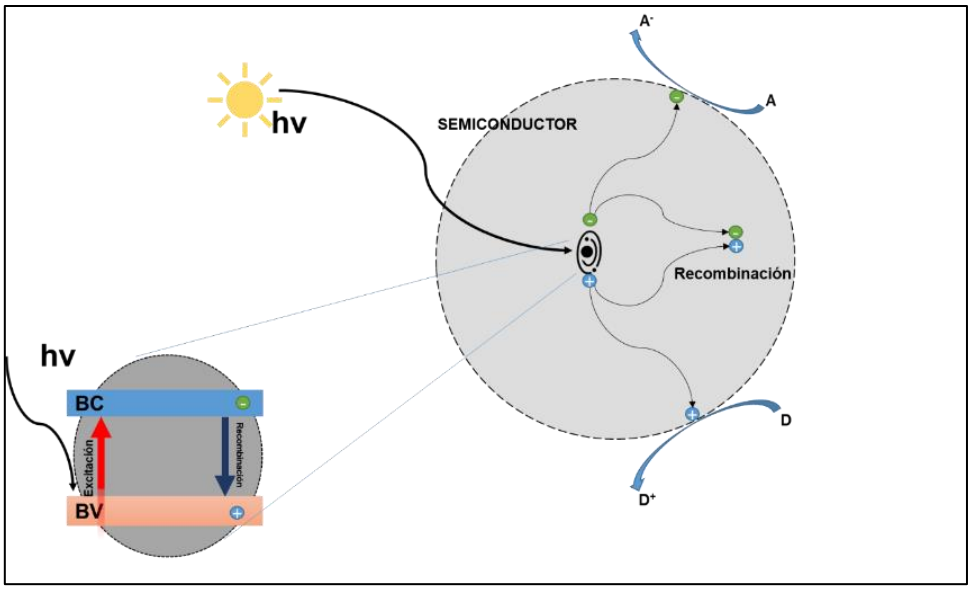

Figura 6. *Representación esquemática de la fotoexcitación en un semiconductor seguido por las posibles vías de desexcitación. Los electrones fotoeléctricamente generados (e^-). pueden recombinarse con huecos fotogenerados (h^+) o reducir un aceptor de electrones.*

Si estos portadores de carga vueven a encontrarse en la superficie, se recombinarán y la reacción catalítica no será inducida. De esta forma, cada mecanismo que prevenga la recombinación mejorará la eficiencia fotocatalítica (Linsebigler *et al.,* 1995).

El band gap del fotocatalízador indica en que longitud de onda la reacción puede ser originada. Además, las posiciones energeticas de los bordes de dicha banda son igualmente importantes debido a que determinan las reacciones químicas que pueden catalizarse debido a lo siguiente: los portadores de carga, o huecos (h^+), oxidarán a las moleculas que estén en contacto con el fotocatalizador y los electrones móviles (e^-) reducirán a las moléculas. Dado lo anterior es importante elegir el fotocatalízador correcto, que idealmente debe ser física y químicamente estable, barato, no tóxico y fotoeficiente (Xiaobo *et al.,* 2010).

1.3.2 Semiconductores

Los materiales semiconductores son de gran importancia tecnológica en la industria electrónica y remediación ambiental debido a su capacidad para generar portadores de carga cuando se activan con cierta energía. Estos materiales son elementos que pueden comportarse como aislantes o como conductores dependiendo de las condiciones en las que se encuentren, como la temperatura, la presión y el campo electrico, magnético o la radiacion que reciben. El elemento semiconductor más

utilizado es el silicio, aunque existen muchos otros como el germanio, galio, azufre, entre otros (Orozco, 2012).

1.3.2.1 Estructura

Los semiconductores tienen una estructura de banda caracterizada por su serie de niveles de energía. Unos niveles se encuentran cerrados energéticamente por una separación asociada con la unión covalente entre los átomos que componen el cristalito (BV). Una segunda estructura se caracteriza por una serie de niveles energéticamente similares, difusos espacialmente, que se encuentran a mayor energía y están asociados con la conducción en el cristalito macromolecular (BC). La diferencia de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia se denomina band gap (E_g) (Hernández & Medina, 2015).

El comportamiento de los materiales semiconductores ha sido explicado por la teoria de banda de sólidos: cuando un gran número de atomos estan enlazados sus orbitales externos comienzan a superponerse. Así, un mayor número de niveles son formados con un espaciamiento cercano, lo cual puede considerarse como niveles continuos de energía. Un sólido cuenta con un número considerable de bandas permitidas con diferenes niveles de energía. De esta manera la brecha de energía (E_g) existente entre entre las bandas energéticas (BV y BC) se conoce como la banda prohibida pues no se permite que los electrones permanezcan en esa brecha. (Serway & Jewett, 2014)

En la teoría de bandas se destaca que la diferencia entre metales, aislantes y semiconductores radica en la estructura de sus bandas. Para cada material, la extensión de la brecha de energía entre la banda de valencia y de conducción son diferentes. Otro aspecto importante en la teoría de la banda es el nivel de Fermi. A una temperatura, T= 0° K, los electrones ocupan los orbitales moleculares individuales de las bandas de acuerdo con el principio de construcción de Aufbau. Los niveles de energía que ocupan los electrones se cuantifican y los niveles se llenan desde abajo con dos electrones por nivel. El nivel más alto de energía ocupada en un sólido en cero absoluto es conocido como nivel de Fermi (Hernández & Medina, 2015).

Para los materiales metálicos, la energía Fermi (E_F) se encuentra dentro de la banda de conducción, mientras que, para los semiconductores y aislantes, cae dentro de la energía de la banda prohibida. En un semiconductor, el nivel de Fermi está ubicado

cerca de la mitad de la brecha. Debido a los muchos niveles vacíos por arriba de los niveles térmicamente llenos en la BC, una pequeña diferencia de potencial aplicada (o energía fotónica) puede elevar fácilmente los electrones en la BC a estados de energía disponibles. Esto da como resultado la formación de portadores de carga (Hernández & Medina, 2015).

En el estudio de Jacobsson & Edvinsson, (2012) se determina que, para sólidos, la absorción de un fotón es capaz de producir una excitación de electrones dependiendo de la estructura de la banda del semiconductor. Si la excitación de energía más baja de un electrón desde la BV a la BC no implica ningún cambio en el momento (k), el semiconductor tiene un intervalo de banda directo y la probabilidad de absorción es alta para estas transiciones, como en el caso de los siguientes compuestos: GaS, ZnO y CdTe. Serpone & Pelizzetti, (1989) mencionan que en un intervalo de banda indirecto se presenta en un material donde *k* en el máximo de BV es diferente de *k* en el mínimo de BC. Para que los fotones sean absorbidos, la conservación del momento requiere un acoplamiento a una vibración de la red (un fonón) para compensar el cambio en el vector de onda durante la transición. Luego, la energía de fotones de entrada requerida es menor, como en el caso del GaP, TiO_2 y CdS.

1.3.2.2 Clasificación de semiconductores

Exísten dos tipos de semiconductores, los semiconductores elementales como el Si y Ge y los compuestos (como los óxidos metálicos) que presentan actividad fotocatalítica. Los semiconductores que continen solo un elemento son llamados intrínsecos. Estos materiales tienen la peculiaridad de comportarse como ailsantes a 0°K y tienen un mismo número de huecos y electrones móviles.

Los semiconductores extrínsecos son aquellos que contienen impurezas en su estructura, dando con esto, un cambio en la estructura de sus bandas. A este proceso de le llama “dopado”. Si un semiconductor es dopado con un elemento aceptor de electrones se le denomina “tipo-p”, porque estos átomos pueden reducirse tomando electrones de la BV y aumentando la densidad de los agujeros. La mayoría de los portadores son los agujeros cargados positivamente. Los semiconductores dopados con las impurezas del donante, que proporcionan electrones a la BC, son

semiconductores “tipo n” debido a que la mayoría de los portadores son los electrones.

La presencia de impurezas aceptoras en un semiconductor origina el cambio de nivel de Fermi más cerca de la BV mientras que, las impurezas del donante, hacen que el nivel de Fermi se acerque a la BC. La estructura de bandas de los diferentes tipos de materiales conductores, semiconductores y aislantes se muestra en la Figura 7 (Hernández & Medina, 2015).

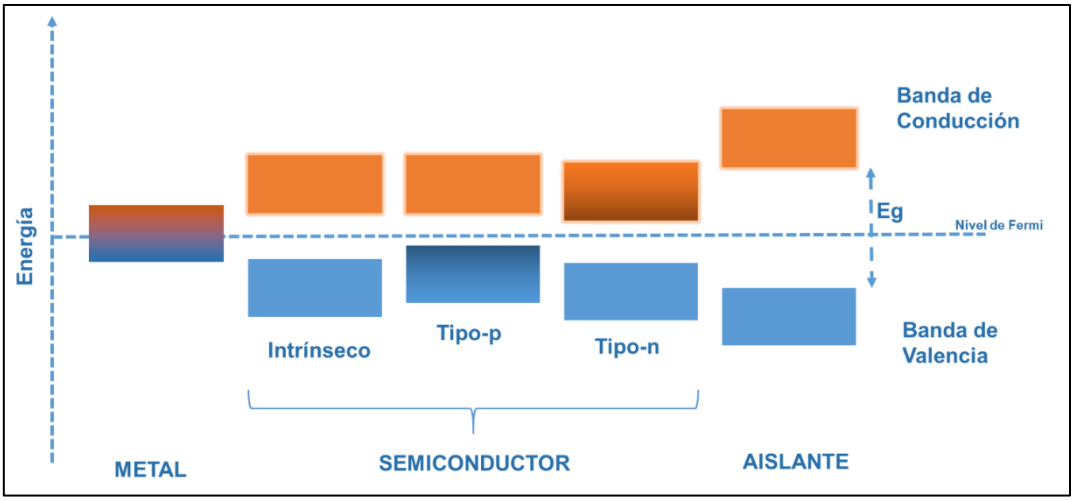

Figura 7. *Estructura de bandas electrónicas indicando el nivel de Fermi (Hernández & Medina, 2015).*

1.3.3 Fotocatalizadores convencionales

Las características significativas del sistema fotocatalítico son el E_g deseado, la morfología adecuada, alta área superficial, la estabilidad y la reutilización (Pelizzetti & Minero, 1994). Los óxidos metálicos, como los óxidos de V, Cr, Ti, Zn, Sn y Ce, tienen estas carácterísticas y siguen los procesos fotocatalíticos primarios: la absorción de luz que permite la formación de los portadores de carga (par e^-/h^+) capaz de reducir/oxidar compuestos adsorbidos en la superficie del fotocatalizadores. Así, la actividad fotocatalítica del óxido metálico viene de dos fuentes: de la generación de radicales hidroxilo (OH) y de radicales superóxido (O_2^-) (Mansoob *et al.,* 2015).

La fotocatalsis heterogenea empleando óxidos metálicos, como TiO_2, ZnO, SnO_2 y CeO_2, ha probado su eficiencia degradando diferentes contaminantes minimizando su peligrosidad con la mineralización de los mismos, llevandolos hasta CO_2 o agua

(Sun *et al.,* 2012). La Figura 8 muestra algunas aplicaciones de los óxidos metálicos mencionados.

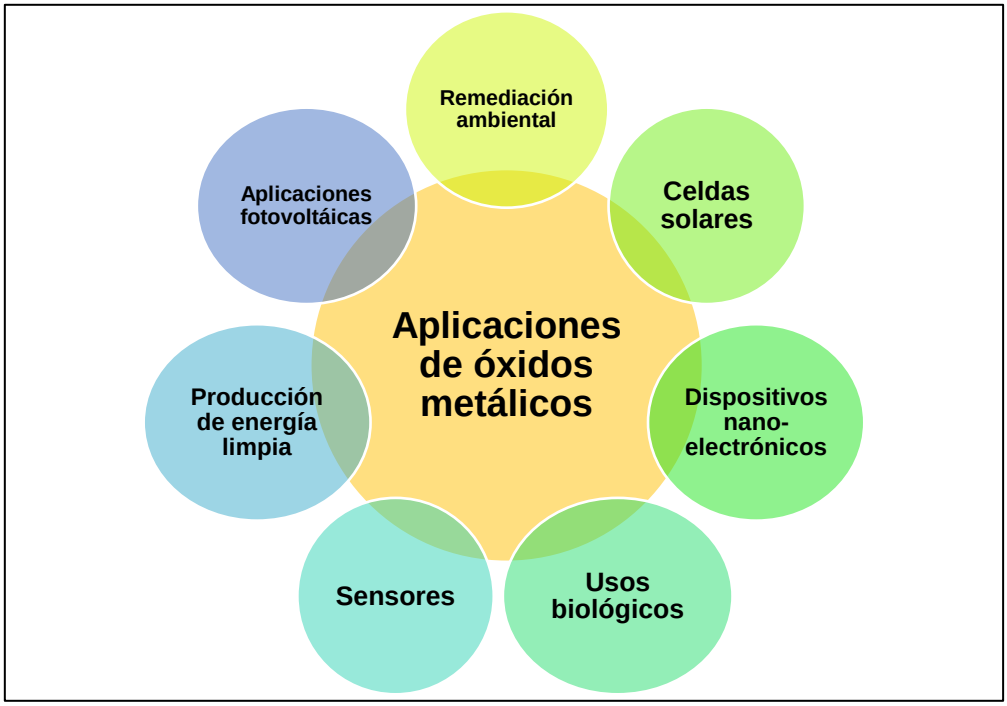

Figura 8. *Posibles aplicaciones para óxidos metálicos (Mansoob et al., 2015).*

Las propiedades fisicoquímicas de los óxidos metálicos son cruciales para el desempeño de los procesos fotocatalíticos. El tamaño, forma, morfología y composición, son cruciales para la reacción de fotocatálisis. De esta forma, el método de preparación del fotocalizador empleado, puede controlar estas carácterísticas. También puede contribuir a ciertas propiedades de los materiales fotoactivos, dependendo de su aplicación. Por ejemplo, se puede facilitar la formación de polvos o películas delgadas con caracteristicas que mejoran el rendimiento fotocatalítico, como la fuente de luz necesaria para ser activado (modificación del E_g) (Mansoob *et al.,* 2015).

1.3.4 Fotocatalizadores modificados

El TiO_2 ha sido identificado como uno de los semiconductores más utilizados en la fotocatalisis por su amplio E_g, bajo costo, disponibilidad y por ser amigable con el ambiente. Recientemente, ha incrementado el interes por la síntesis y caracterización de titanatos de estroncio ($SrTiO_3$) por presentarse como un material con actividad fotocatalítica atractiva. Su óxido ternario típico de perovskita tipo-n tiene una red

cristalina similar al del TiO_2 (Zhenget *et al.,* 2011). Así mismo se han desarrollado estudios como el de Marchelek et at., (2014) para la preparación de materiales basados en tantalatos de potasio. Esos materiales han sido ampliamente investigados por sus interesantes propiedades dielectricas, de fotoconductividad y comportamiento óptico, aunque el TiO_2, el $SrTiO_3$ y $KTaO_3$ solo responden a la luz ultra violeta (UV); es decir, solo el 4-5% de la luz solar debido a sus relativamente largos band gaps (3.2-3.7).

Lo anterior presenta un reto para las aplicaciones donde el aprovechamiento de la luz solar como fuente natural para activar a los fotocatalizadores es uno de los objetivos. Las investigaciones para el desempeño de fotocatalizadores eficientes ha tenido un progreso significativo en los ultimos 20 años. Los avances de la nanotecnología han permitido que se mejoren los rendimientos fotocatalíticos de los materiales empleados en estos procesos.

El TiO_2, presenta diferenetes desventajas. Por ejemplo, los portadores de carga formados en la superficie tienen una alta probabilidad de recombinación. También, dado que es un material poco poroso y presenta una superficie polar, presenta una baja capacidad de adsorción para contaminantes organicos no polares. Además, la recuperación de nanoparaticulas de TiO_2 es difícil en medios acuosos y éstas sufren de procesos de aglomeración lo cual también afecta a la adsorción (Momma *et al.*, 2018).

Se han desarrollado diferentes alternativas para minimizar estas desventajas y mejorar las propiedades fotocatalíticas de los semiconductores. Estas modificaciones van desde el dopaje metálico y no metálico, modificación de superficies, fabricacion de compositos con otros materiales, así como la estabilización de las estructuras de soporte.

1.3.4.1 Dopaje metálico

La actividad del fotocatalizador dopado con metales depende en gran medida de la naturaleza y propiedades del ion dopante, el metodo de dopaje, el tipo de matriz/soporte y las condiciones de reacción (Kuvarega & Mamba, 2017). Para el TiO_2, el dopaje metálico se traduce en un solapamiento de los orbitales Ti3d con los niveles d de los metales dopantes. Esto provoca un cambio en el espectro de adosrción donde se favorece el uso de la luz visible.

El dopaje con diferentes metales como Li, Na, Mg, Fe y Co por métodos de síntesis en estado sólido, aumenta la respuesta del fotocatalizador a la luz visible. Para el dopaje con Na, el titanio coexiste en los estados Ti^{4+} y Ti^{3+} lo cual previene la recombinación de los portadores de carga. También el dopaje metálico promueve la formación de cambios en la fase cristalina que generaron el par electrón/hueco (Zhao *et al.,* 2018).

Guayaquil *et al,.* (2017), Hossain *et al.,* (2018), Lavorato *et al.,* (2017), Jin *et al.,* (2017) y Zou *et al.,* (2017) reportaron el uso de nanoparticulas de metales como la Ag, Au, Pt, Pd y Rh, que han sido utilizadas para modificar TiO_2 y dificultar de manera eficiente la recombinación de los portadores de carga gracias a la barrera de Schottky resultante en la interfase de metal y el TiO_2. Las nanopoartículas de metales nobles funjen como un mediador en almacenar y transportar electrones fotogenerados de la superficie del TiO_2 al aceptor. De esta forma la actividad fotocatalítica incrementa y la recombinación de los portadores de carga disminuye.

1.3.4.2 Dopaje no metálico

Lee *et al.,* (2017) y Jaiswal *et al.,*(2015) reportaron que el uso de dopantes no metálicos favorecen apropiadamente la actividad fotocatalítica del TiO_2, donde el dopante amplía la actividad fotocatalítica a la región visible del espectro de luz comparado con dopaje metálico.

Las nanopartículas de TiO_2 han sido dopadas en sus sitios de O (oxígeno) con elementos como C, B, I, F y N. Lo anterior puede ser descrito como nuevos sitios donde el dopante o las impurezas alojadas en los sitios de oxígeno modifican la distancia entre las bandas. Estas no actuan como portadores de carga pero ayudan a minimizar los centros de recombinación. De esta forma, la mezcla de los estados p del dopante no metálico, con los estados O2p desplazan el borde de la BV (Momma *et al*., 2018).

1.3.4.3 Semiconductores nanoestructurados

La modificación de los fotocatalizadores para el mejoramiento de su actividad fotocatalítica se ha dado a través de diferentes métodos mejorando la morfología, estructura cristalina y área superficial. La nanotitania y su estructura cristalina puede modificarse facilmente variando la temperatura en procesos de calcinación.

El TiO_2 ha sido modificado en diferentes estructuras en dimensiones nanométricas, como se muestra en la Tabla 9.

Tabla 9. *Aplicaciones del dioxido de titanio donde la nanoestructura permite el mejoramiento de la actividad fotocatalítica.*

Estructura basada en TiO_2	**Aplicación**	**Autor**
Nanotubos en películas delgadas.	Mejoramiento de actividad fotocatalítica aumentando la cristalinidad.	(Lin *et al*., 2015)
Nanotubos.	Fotocatálisis/actividad antimicrobiana	(Podporska-Carroll *et al.,* 2015)
Nanoesferas.	Fotocatálisis	(Tang *et al.,* 2014)
Nanoalambres.	Degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos.	(Zhang *et al.,* 2015)

La modificación de estas estructuras permite sintetizar materiales que presentan propiedades fotocatalíticas que mejoran la eficiencia de degradación y la selectividad de diferentes moléculas contaminantes. Los avances en estas metodologías han incrementado en los ultimos 5 años. Así, han surgido nuevos y mejores métodos para la degradación de contaminantes en agua y aire.

1.3.5 Métodos de síntesis de fotocatalizadores

La combinación de dos o más materiales ha permitido mejorar las propiedades fisicoquímicas de los compósitos formados. De esta manera, se han desarrollado diferentes metodologías para fabricar, diseñar, implementar y aplicar ese conocimiento en diferentes propósitos. En el caso de la síntesis de materiales semiconductores con propiedades fotocatalíticas, se ha realizado el mejoramiento de las propiedades de los compositos comparados con sus componentes individuales (Ge *et, al.,* 2019). A continuación, se presenta la comparación de las diferentes metodologías para la fabricación de fotocatalizadores por diferentes métodos de síntesis (Tabla 10).

Tabla 10. *Comparación metodológica para la fabricación de fotocatalizadores.*

Método de síntesis	**Características**	**Ventajas**	**Desventajas**	**Autor**
Hidrotermal (Nanotubos de TiO_2)	Utiliza agua como solvente donde los precursores son disueltos y recristalizados. La mezcla es llevada a cierta temperatura y la presión autógena.	E_g de 3.3 eV, diametro máximo de los tubos de 169 nm, permite obtener grandes cantidades de material por lotes.	Alta concentración de NaOH, lavados ácidos posteriores para ajustar pH.	(Muniyappan *et al.,* 2017)
Solvotermal (Nanocompósito de ZnSe-rGO)	Se basa en el método hidrotermal pero utiliza un solvente organico no acuoso guiado por la nucleación, disolución, recristalización y crecimiento de estructura.	Permite obtener grandes cantidades de material por lotes y la formación de diferentes estructuras cambiando las variables del método.	Implica mayor consumo de reactivos.	(Yadav *et al.,* 2019)
Sol-gel asistido por secado en spray (híbrido de Pt-TiO_2/WO_3	Se basa en la polimerización inorgánica de los reactivos. Se produce la hidrólisis para formar coloides (sol). Se forma el gel. La calcinación elimina el orgánico.	Aumento en el área superficial, modificación de E_g por Pt metálico, degradación del 98% de azul de metileno.	Uso de metáles costosos, síntesis paralela de los agregados de Pt.	(Khan *et al*., 2019)
Estado sólido (nanopolvo de $MgAl_2O_4$)	Disminución de tamaño por molienda mecánica y mezcla de precursores.	Método por mezcla en mortero de reactivos.	Altas temperaturas de calcinación (1000 ºC); se agrega H_2O_2 en el proceso de degradación.	(Parvarinezhad *et al.,* 2019)
Síntesis asistida por surfactante	Generalmente se divide en dos etapas: hidrólisis y polimerización. Se se considera la interacción tipo Van der Waals que existe entre el surfactante y el material sólido lo que da un autoensamblaje.	Método prometedor para síntesis de fotocatalizadores, el surfactante puede mejorar la actividad fotocatalítica, regular la morfología y estructura.	Los mecanismos de síntesis son diferentes son un complemento de las anteriores.	(Liang *et al.,* 2019)

1.4 Titanatos de sodio

El TiO_2 ha sido utilizado en muchas aplicaciones de la vida cotidiana, como en pigmentos blancos y pinturas. Las nanoestructuras basadas en Ti-O pueden ser modificadas para alcanzar diferentes propósitos, como el mejoramiento de la actividad fotocatalítica sintetizando nanoalambres o nanofibras, como lo reporta Kasuga *et al,* (1998) para formar nanotubos de TiO_2 llevando a cabo la síntesis hidrotermal del precursor nanoparticulado con NaOH seguido de lavados ácidos.

Existen diferentes tipos de estructuras cristalinas basadas en altos contenidos de metales alcalinos ($A_2Ti_nO_{2n+1}$), (n= 2, 3, 4) (A= Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) que son utilizados como intercambiadores catiónicos y presentan estructuras de capa abierta hechas por grupos de titanatos mientras que, los que presentan baja cantidad de metales alcalinos (n= 6, 7, 8), estos presentan estructuras de tipo tunel y se comportan como aislantes mecánica y quimícamente. Típicamente, el hexa-titanato de sodio ($Na_2Ti_6O_{13}$) (n=6) y tri-titanato de sodio ($Na_2Ti_3O_7$) han sido utilizados como intercambiadores iónicos para la purificación de agua (Seo *et al.,* 2005).

Torres *et al.,* (2008) analizaron, mediante el método de Rietveld, la estructura de $Na_2Ti_6O_{13}$ sintetizado por método sol gel y calcinado a diferentes temperaturas. Los autores determinaron que el arreglo cristalino de octaedros de TiO_6 difiere con respecto a los sintetizados por métodos en estado sólido, presentando una ligera distorsión. La estructura de los titanatos se caracterizan por presentar una estructura tridimensional de TiO_6 unidos en las esquinas donde los bordes en estructura en zig-zag formando tuneles rectangulares a lo largo del eje y, donde los átomos de Na están localizados (Figura 9). Adicionalmente reportan las propiedades cristalográficas contenidas en la siguiente tabla, :

Tabla 11. *Comparación de los parámetros de celda de $Na_2Ti_6O_{13}$ (Torres et al., 2008).*

Parámetros de celda	**$Na_2Ti_6O_{13}$** experimental	**$Na_2Ti_6O_{13}$ (JCPDF 73-1398)**
a (Å)	15.095(7)	15.131(2)
b (Å)	3.745(3)	3.745(2)
c (Å)	9.174(1)	9.159(2)
Beta (º)	99.01	99.3
V (Å^3)	512.28	512.2
Grupo espacial	C2/m	C2/m

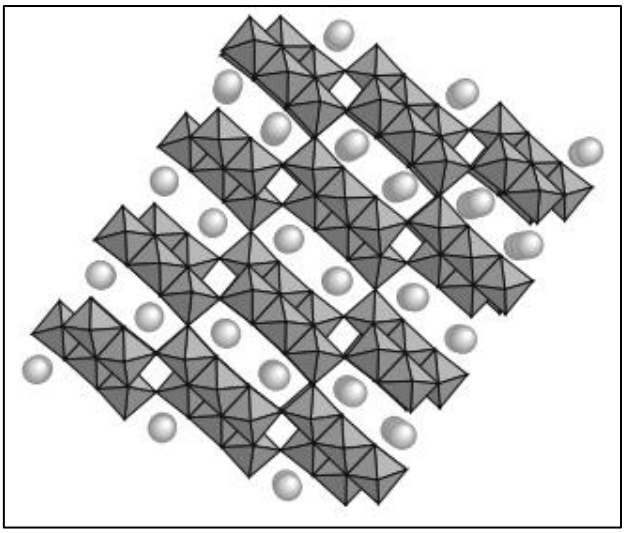

Figura 9. *Estructura cristalina de $Na_2Ti_6O_{13}$. Los átomos de sodio están localizados en los túneles rectangulares (Torres et al., 2008).*

Kiatkittipong *et al.,* (2011) estudiaron las condiciones de síntesis y la influencia de las estructuras de titanatos y sus propiedades fotocatalíticas. Ellos determinaron que la temperatura de calcinación tiene una influencia directa en la morfología de las partículas que sintetizaron, nanotubos y nanolistones. Este estudio describe detalladamente la influencia de la temperatura en los dos tipos de estructuras y como esta lleva los titanatos a la fase más común de TiO_2, la anatasa.

En la siguiente figura se aprecia una representación esquemática de los fenómenos que ocurren en las estructuras con respecto a la temperatura. Los nanotubos se forman enrollando las láminas de titanato que se fabrican con el TiO_2 durante el método hidrotermal y presentan una deshidratación rápida entre los 100 y 200 ºC. A partir de esa temperatura ocurre una transformación a anatasa hasta los 800 ºC. Alrededor de los 400 ºC, ocurre un colapso estructural cerrando los poros y formando nanopartículas. Para el caso de los nanolistones, la deshidratación ocurre de manera menos acelerada desde los 100 a los 600 ºC y, a partir de los 500 ºC, ocurre la conversión a anatasa (Figura 10).

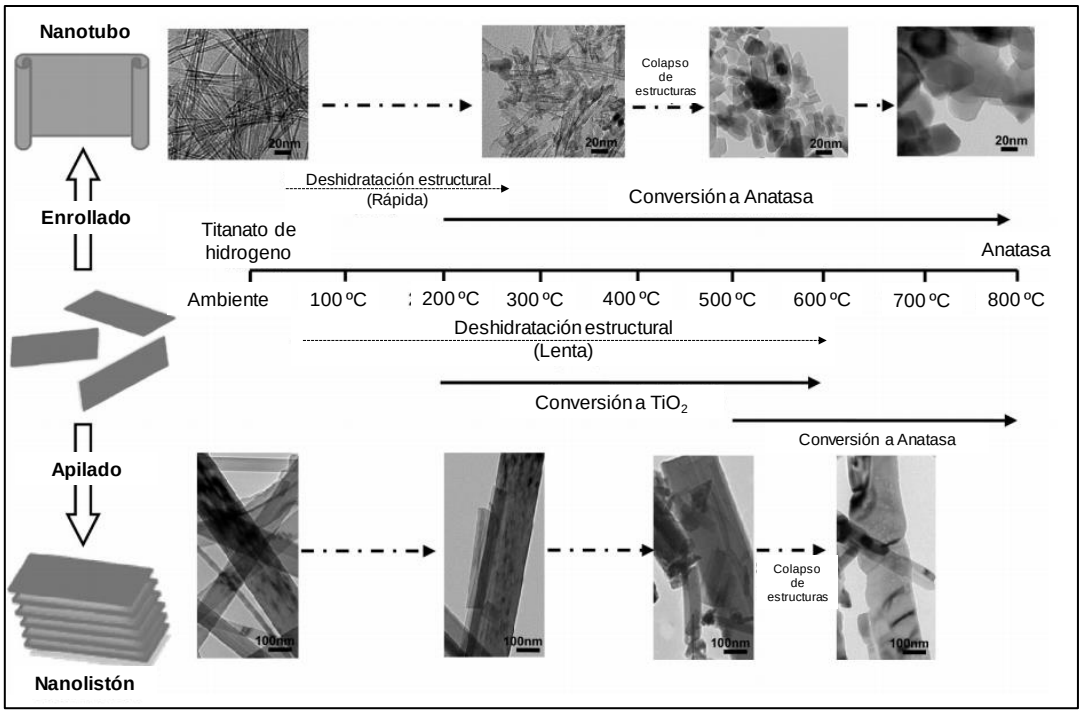

Figura 10. *Representación esquemática de las transformaciones ocurridas en los nanotubos y nanolistones con la calcinación a 800 ºC (Kiatkittipong et al., 2011).*

Para la síntesis de titanatos de sodio basados en el metodo de Kasuga, las variables como, las diferentes fases de TiO_2 (anatasa, rutilo, brookita), las condiciones del mismo (nanoparticulado, comercial), la concentración de NaOH, temperatura, tiempo de tratamiento hidrotermal, tratamientos químicos y térmicos afectan directamente la formación de las diferentes nanoestructuras. Morgan *et al.,* (2008) realizaron un estudio exaustivo donde se analizó la influencia de la concentración de NaOH y la temperatura del tratamiento hidrotermal (5 a 10 M y 100-220 ºC) siguiendo el método de Kasuga en síntesis de titanatos después de 20 horas de tratamiento hidrotermal. Los nanotubos son identificados con la aparición de un pico ancho alrededor de los 7-10º en 2θ, en los difractogramas de rayos-X, atribuido al espaciamiento entre capas de la fase de titanatos. Estos resultados fueron relacionados mediante micrioscopía electronica de transmisión (TEM), donde un diagrama comparativo de la relación entre NaOH/temperatura fue desarrollado y se observa en la figura 11.

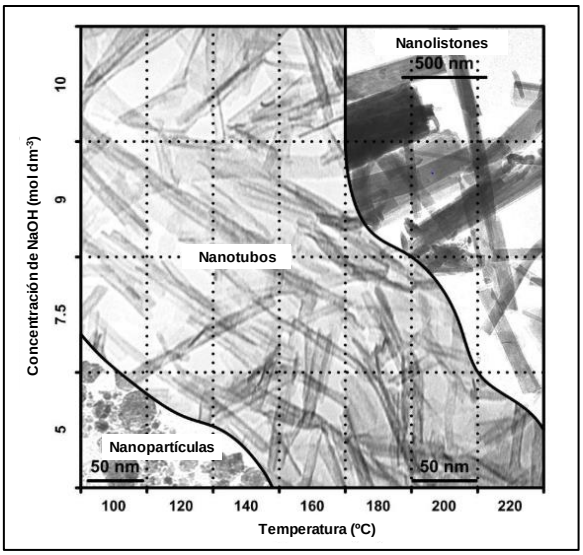

Figura 11. *Diagrama de fase morfológico de las regiones donde se indica la formación de nanoestructuras a partir del uso de Degussa P25 en el tratamiento hidrotermal a partir de 20 horas para la obtención de titanatos (Morgan et al., 2008).*

Dado las diferentes propiedades físicas, químicas, ópticas, a las diferentes morfologías, estructuras y fases que presentan los titanatos han sido utilizados para diferentes propósitos, en la siguiente tabla se presentan algunas de las aplicaciones realizadas con los titanatos de sodio.

Tabla 12. *Usos y aplicaiones de materiales basados en titanatos.*

Material	**Aplicación**	**Fuente**
Hexatitanatos de sodio	Degradación fotocatalítica de azul de metileno.	(Torres *et al.,* 2008)
Titanatos de sodio y peroxotitanatos	Separación de radioisotopos de ^{90}Sr de emisiones alfa en aguas residuales de plantas nucleares.	(Hobbs, 2011)
Catalizador basado en TiO_2 modificado	Purificación de aire interior proveniente de contaminantes de óxidos de nitrógeno.	(Shelimov, *et al.,* 2011)
Nano-obleas y nanoparticulas de TiO_2	Degradación fotocatalítica de naranja de metilo y Bisfenol A.	(Tang *et al.,* 2012)
Titanato de sodio cuboide	Anodo en baterias de litio.	(Zhang *et al.,* 2016)
Compósito de TiO_2/grafeno	Remoción fotocatalítica de NOx.	(Trapalis, *et al,* 2016)
Titanatos alcalinos	Degradación fotocatalítica de azul de metileno bajo radiación solar.	(Nur *et al.,* 2019)

Las propiedades físicas y químicas de los titanatos de sodio dependen de los reactivos y métodos de preparación con los que son sintetizados, de manera general el TiO_2 en forma de anatasa y rutilo han sido usados como precursores para su síntesis ya que tiene gran capacidad oxidante, es de baja toxicidad y biologica y quimicamente es inherte. Estas cualidades han despertado la atención para aplicaciones ambientales en purificacion de aire y agua, sin embargo a pesar de su gran potencial uno de los principales obstaculos, es la baja eficiencia en longitudes de onda cercanas al visible, fuera del ultravioleta (Lee *et al.,* 2007).

En el caso particular de contaminantes atmosféricos, la degradación fotocatalítica de NOx mediante el uso de materiales basados en TiO_2 han sido evaluados en diversos estudios (ver tabla 13) y a través de esto se ha identificado que la fase cristalina, el tamaño del cristal y el area superficial pueden afectar la eficiencia de la degradación de NO. Por otro lado existen autores como Rosseler *et al.,* (2013) que describen el aumento de la eficiencia de la degradación de NO_2 adicionando iones de metales alcalinos como el K^+ a la estructura del TiO_2. Sin embargo aun hay información limitada de los efectos de la adición de Na en las propiedades de materiales en la composicion cristalina de TiO_2. Así mismo, los nanotubos de titanato de sodio también han atraido atencion debido a su alta area superficial y alta actividad fotocatalítica.

De esta forma cuando el TiO_2 es irradiado con energías provenientes de fotones que exceden su band gap (alrededor de 3.2 eV) inicia el proceso de formación de los portadores de carga y una cierta fracción de estos alcanzan la superficie del material y son capturados por las especies adsorbidas en la superficie de los Ti formando aniones superóxido y radicales hidroxilo. Se ha reportado que los radicales son muy activos y pueden reaccionar con las moleculass de NO para formar nitratos (Wu & Cheng, 2006). El problema que ocurre con esta aproximación es que los nitratos no pueden desorberse de manera espontanea, produciendo que la superficie del fotocatalizador se desactive, reduciendo la habilidad de degradar NOx. La alternativa inmediata es el lavado del material, formando ácido nítrico, compuesto corrosivo que se vuelve un subproducto contaminante.
Una de las maneras más prometedoras para evitar los inconvenientes es la de cambiar la selectividad del material para producir que el NOx se reduzca a compuestos inocuos. De esta manera, no existe desactiación del fotocatalizador dado que el nitrógeno y el oxígeno se desorben de la superficie (Anpo *et al.,* 2002).

Tabla 13. *Resumen de los procesos de descomposición fotocatalitica de NOx que usan materiales basados en TiO_2.*

Catalizador	**Condiciones (Temp, luz, reactor, composicion del gas, etc.)**	**Principales compuestos detectados**	**Principales productos**	**Eficiencia máxima (o selectividad)**	**Autor**
TiO_2 (Degussa P25)	Lámpara UV de mercurio, flujo continuo, 909 ppm NO/1818 ppm CO/Ar 5.5 ml/min	NO, N_2O, N_2	N_2O, N_2	100% (select. N_2 65%)	(Bowering *et al.,* 2006)
Ru, Rh, Cu, Ru-Rh, o Ru-Cu soportado en TiO_2	52 ºC, simulador solar, reactor batch, 7.5%NO/12% CO/80%He	CO, N_2, NO, CO_2, N_2O,	N_2O, CO_2	-	(Grätzel *et al.,* 1990)
Degussa P25, $Pd(NO_3)_2$	30–120 ◦C, lámpara de alta presión (200 mW/cm^2, 320–500 nm), reactor de flujo continuo, 400 ppm NO/5000 ppm C_3H_8/5% O_2, 10 ml/min	NO, NO_2	N_2	94%	(Lasek *et al.,* 2013)
Degussa P25 or TiO_2/Al_2O_3 (sol–gel) $Al(C_3H_7O)_3$ y $Ti(C_3H_7O)_4$), 0.2 g	Dos lámparas negras compactas de 26 W, 45–50 ppm NO, 7 vol.% O2, flujo de 440 ml/min	NO, NO_2	NO_2	~30% (condiciones estables)	(Shelimov *et al.,* 2008)
Polvo ultrafino de TiO_2 (tamaño de grano de 0.02-1µm)	Toshiba SHL-100UV lampara de alta presión de Hg, 10 ppm NO, 5–17% O2, N2, reactor de flujo, GHSV= 400 h−1	NO, N_2, O_2, N2O	NO_2	~50%	(Zhang *et al.,* 2001)
TiO_2 (anatasa, 0.15 m, área superf: 21 m^{2}g^{-1}), 4 g hidroxiapatita ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, 9.2 m, área superf: 59 m^2 g^{-1}) 4 g	UV, luz negra (300–400 nm, FL8BL, 8W, NEC), depurador de difusión anular recubierto con (una mezcla de dióxido de titanio e hidroxiapatita 100–450 ppb de NO y/o NO2 en aire condiciones húmedas 21–78%, flujo continuo 0.2–5.0 l/min, GHSV= 1005–5030 h^{-1}	NO, NO_2, NO_3, NO_2,	NO2, HNO_3	~100% (15 min, flujo de 1 l/min)	(Komazaki *et al.,* 1999)
TiO_2 cargado en carbon activado (1.64 g ±5% de TiO2)	Lámpara UV 6W, 365 nm, 200 ppb NO/20 ppb BTEX(mezcla de benceno, tolueno etilbenceno y o-xileno)/aire húmedo (2100-22000 ppm H_2O), reactor de flujo continuo	NO, NO_2 y COV's (BTEX)	-	66%	(Ao & Lee, 2003)

Tabla 13. *(Continuación)*

Catalizador	Condiciones (Temp, luz, reactor, composicion del gas, etc.)	Principales compuestos detectados	Principales productos	Eficiencia máxima (o selectividad)	Autor
TiO_2 (Degussa P25)	Lámpara de15W simulador solar/UV (30% UVA y 4% UVB), mezcla de NOx preparada in-situ, 1–2 ppm, flujo continuo de 0.6 l/min, GHSV= 7.2 h−1	NO, NO_2	-	35% NO, 20% NOx	(Toma *et al.,* 2004)
TiO_2 (Degussa P25)	Dos lámparas negras de 25W (GE, F8T5-BL), 5–60 ppm/0–20% O_2/N_2 humedad relativa de 0 a 75%, GHSV= 150–1800 h−1	NO, NO_2	-	80% NOx	(Devahasdin *et al.,* 2003)
TiO_2 (JRC-TIO-4: anatasa 92%, rutilo 8%) con zeolitas soportadas con diferente contenido de Si/Al, 100 mg,	22 ºC, lámpara de Hg alta presión de 75 W (> 280 nm), reactor cerrado de flujo, celda de cuarzo con fondo plano (60 ml) conectado a un sistema convencional de vacío, flujo de 25 ml/min, 7.8 µmol de NO o 25 ml/min 10 ppm NO/He, GHSV= 25 h^{-1}	N_2, O_2, N_2O, NO	N_2, O_2, N_2O	Max N_2 (selectiv.) 88%	(Zhang *et al.,* 2000)
TiO_2 (anatasa) con gran ara superficial, tamaño de grano de 0.02- 1µm), 150 mg	25 ºC, lámpara UV de Hg de alta presión con filtro (> 270 nm) sistema de flujo a gran escala, 10 ppm NO/He + flujo de (4.8–17%vol) O_2 100 ml/min, GHSV= 400 h^{-1}	N_2, O_2, N_2O	N_2, O_2, N_2O	11% eficiencia, con aumento gradual a temperatura ambiente	(Zhang *et al.,* 2001)
Catalizador Ti-HMS mesoporoso (TEOS) 100 mg (o 1g para reactor de flujo) TiO_2 (P25) como referencia	22 ºC, lámpara de Hg alta presión de 75 W (> 280 nm), reactor cerrado de flujo, celda de cuarzo con fondo plano (60 ml) conectado a un sistema convencional de vacío, flujo de 25 ml/min, 7.8 µmol de NO o 25 ml/min 10 ppm NO/He, GHSV= 25 h^{-1}	N_2, O_2, N_2O, NO	N_2, O_2, N_2O	~25% (para sistema de flujo)	(Zhang *et al.,* 2001)

GHSV=Velocidad espacial en una hora.

La información de la tabla 13 indica que el uso de TiO_2 para la degradación eficiente de NOx aun presenta retos a afrontar, pues se obtienen eficiencias variables que dependen del arreglo experimental y de las condiciones utilizadas (temperatura, flujo, tipo de reactor, etc.)

Un gran número de sustancias basadas en titanio han sido utilizadas desde hace mas de 30 años (Hobbs, 2011), por ejemplo, titanatos monosodicos se han utilizado como intercambiadores ionicos para la remocion de estroncio y actínidos, también se han utilizado como electrodos en baterias, capacitores y fotocatálisis, debido a su bajo costo, baja toxicidad y disponibilidad. Los titanatos de sodio son un candidato viable y atractivo para cumplir con la necesidad de contar con un fotocatalizador eficiente, pues la simplicidad del método con el que se sintetizan usando TiO_2 como precursor y la selección de las variables influencían directamente la morfología del material final, y sus propiedades fisicoquímicas.

Por otro lado estructuras tubulares de titanatos de sodio han atraido gran atención debido a su alta area superficial y alta aplicabilidad, (Bavykin *et al.,* 2006; Wong et al., 2011). Después del tratamiento hidrotermal realizado al precursor (TiO_2) el área superficial, cantidad de fases, band gap, y morfología se pueden modificar mediante tratamientos térmicos y a través de impreganción de elementos metalicos (Yu et al., 2006; Lee et al. al., 2007; Doong et al., 2012; Jiang et al., 2012). Aunque los titanatos de sodio sintetizados por el método hidrotermal han sido estudiados para muchas aplicaciones y se consideran fotocatalizadores prometedores, aún existen información incierta sobre su eficiencia para la eliminación fotocatalítica de NOx. El objetivo de esta investigación fue estudiar la degradación fotocatalítica de NO usando titanatos de sodio modificados como fotocatalizadores. Las pruebas fotocatalíticas de NO se realizaron para los materiales sintetizados y se compararon ante su precursor (Degussa P25).

CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La síntesis de titanatos de sodio modificados se realizó con base en la metodología mostrada en la Figura 12. Tres etapas principales dividen el proyecto: primero, la selección adecuada de la síntesis y las variables a utilizar. En segundo lugar, la caracterización del material fotocatalítico obtenido y finalmente, la evaluación de los titanatos para la descomposición de NOx.

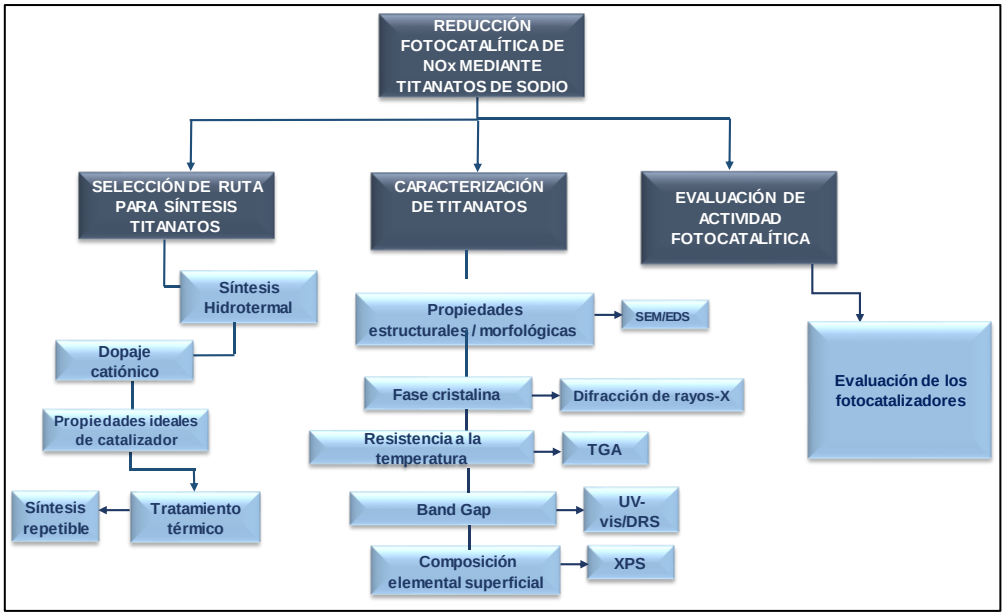

Figura 12. *Metodología para desarrollar para la evaluación de titanatos de sodio como material fotocatalítico.*

2.1 Síntesis hidrotermal

En la primera fase del proyecto se evaluaron las condiciones y variables para la obtención de titanatos de sodio. La metodología de la síntesis hidrotermal es mostrada en la figura 13 y está basado en la modificación del método de síntesis de titanatos de sodio por Kasuga *et al.,* (1998). Las condiciones utilizadas fueron las siguientes: temperatura hidrotermal, 170 ºC; tiempo 48 horas; concentración de NaOH 2.5 y 5 M y, una relación másica de TiO_2/mL de NaOH de 0.06 g/ml.

Los reactivos utilizados fueron TiO_2 (de nombre comercial Degussa P25, grado reactivo, polvo), e hidróxido de sodio (NaOH, Sigma-Aldrich, grado reactivo ≥98%, pellets). La mezcla resultante fue lavada, filtrada y secada hasta obtener un polvo blanco. Posteriormente, parte del sólido se trató a 400 ºC (velocidad de calentamiento de 10 ºC/min), con lo que se obtuvieron dos tipos de fotocatalizadores: titanato de sodio (TS), titanato de sodio calcinado a 400 ºC (TSC).

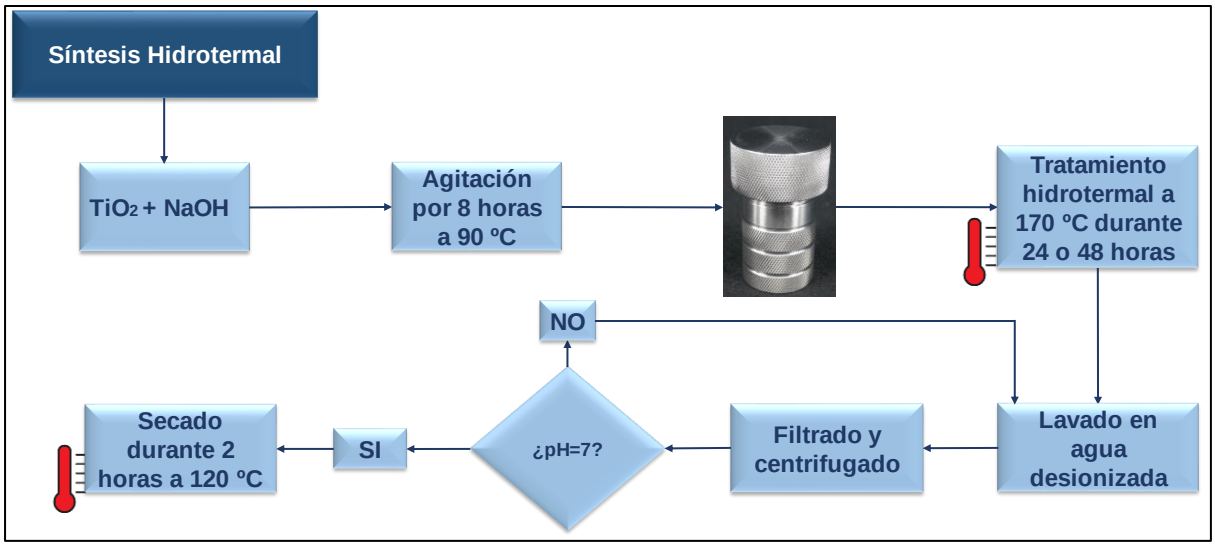

Figura 13. *Síntesis Hidrotermal de titanatos de sodio.*

Basado en la síntesis hidrotermal, se realizaron los experimentos mostrados en la Tabla 14:

Tabla 14. *Síntesis por el método hidrotermal de titanatos de sodio realizadas.*

Muestra	**Concentración NaOH (M)**	**Temperatura (º C)**	**Tiempo tratamiento hidrotermal (horas)**	**Volumen sintetizado (L)**
Experimento 1	2.5	170	24	0.018
Experimento 2	2.5	170	24	0.018
Experimento 3	2.5	170	24	0.018
Experimento 4	5	170	48	0.018
Experimento 5	5	170	48	0.018
Experimento 6	5	90	120	0.018
Experimento 7	5	90	120	0.018
Experimento 8	5	170	48	0.7
Experimento 9	5	170	48	0.7
Experimento 10	5	170	48	0.7
Experimento 11	5	170	48	0.7
Experimento 12	5	170	48	0.7
Experimento 13	5	170	48	0.05

2.2 Modificación de titanatos de sodio

Para la modificación de los TS el material obtenido fue impregnado con una carga metálica bajo el método de impregnación incipiente con nitrato de plata ($AgNO_3$, grado reactivo ≥99%) y nitrato de zinc hexahidratado ($Zn(NO_3) \cdot 6H_2O$, grado reactivo 98%), para obtener TS + Ag 5% y TS + ZnO 5%, respectivamente. Las condiciones fueron las siguientes: una relación de 0.4095 g de $AgNO_3$ /1 g de TS + 1 ml de H_2O y 0.8675 g de $Zn(NO_3) \cdot 6H_2O$/ 1 g de TS + 1 ml de H_2O. Ambas mezclas fueron llevadas a secado durante 2 horas a 100º C y posteriormente sometidas a calcinación a 400º C (velocidad de calentamiento de 10 ºC/min) durante 2 horas. Posteriormente, se aplicó una molienda en un mortero hasta obtener un polvo blanco.

2.3 Determinación de las propiedades fisicoquímicas

Para conocer las propiedades fisicoquímicas de los titanatos de sodio sintetizados fueron realizadas las siguientes pruebas de caracterización:

1. La fase cristalina de los fotocatalizadores se identificó mediante un difractómetro de rayos-X BRUKER modelo D8 ADVANCE (BRUKER-AXS) utilizando un tubo de rayos-X de cobre con filtro de níquel.
2. A través de microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de dispersión de energía de rayos-X (EDS) usando un equipo marca JEOL, modelo 6500LV, fueron identificadas las características estructurales y morfológicas de las muestras sintetizadas.
3. Evaluación de la resistencia a la temperatura mediante análisis TGA equipo NETZSCH STA 449 F5 JUPITER.
4. La identificación del E_g del fotocatalizador se realizó con un espectrofotómetro UV-Vis SHIMADZU UV-2600 con esfera de integración ISR-2600Plus para espectroscopia de reflectancia difusa (DRS), realizando la medición de reflectancia con un barrido de 800-200 nm, ancho de ranura de 5.0 nm, acumulación de escalera encendida y como blanco de referencia sulfato de bario ($BaSO_4$). Los datos fueron tratados matemáticamente mediante la función de Kubelka-Munk.
5. La composición química de la superficie de las muestras (10 nm de espesor aproximadamente) fue obtenida mediante los análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y se obtuvieron utilizando un sistema de espectrómetro fotoelectrónico de rayos X Thermo Scientific K-Alpha. La fuente

de AlKa produce rayos X de radiación de 1486.7 eV con enfoque a un punto de 200 x 200 mm (densidad de potencia = 66 W / m2). La calibración de la energía de enlace se realizó con el carbono adventicio C 1s establecido a 285 eV. Se usaron energías de paso de 160 eV para exploraciones amplias y de 20 eV para exploraciones de alta resolución. Las deconvoluciones de O 1s fueron tratadas matemáticamente mediante un modelo Gaussiano para obtener las componentes de las energías de enlace con el software comercial de Fisher Instruments y su biblioteca asociada a factores de sensibilidad.

2.4 Evaluación de la degradación fotocatalítica

2.4.4 Espectro de emisión de la fuente de luz UV

La fuente de luz UV utilizada para las pruebas de degradación fotocatalítica con la que se irradiaron los fotocatalizadores sintetizados se midió con un espectrofluorómetro modular marca HORIBA/JOBIN YVON INC., modelo FLUOROLOG-3.

2.4.5 Diseño y construcción de reactor de pruebas fotocatalíticas

Se fabricó un fotoreactor a partir del diseño mostrado en la Figura 14. Las características del mismo son las siguientes: dimensiones de 60 cm x 40 cm x 35 cm, voltaje de trabajo de 120 V, fabricado en acero, lámparas monocromáticas de 253 nm (intercambiables), con configuración compatible para tratamiento de agua y gases.

La configuración de tratamiento de contaminantes en medios acuosos cuenta con una base capaz de soportar parrillas de agitación y 2 toma corrientes internos. La configuración de tratamiento de gases cuenta con los tubos acarreadores de gas de vidrio con diámetro interno aproximado de 0.5 cm y coples de manguera de plástico (Ver anexos, figuras 32 y 33).

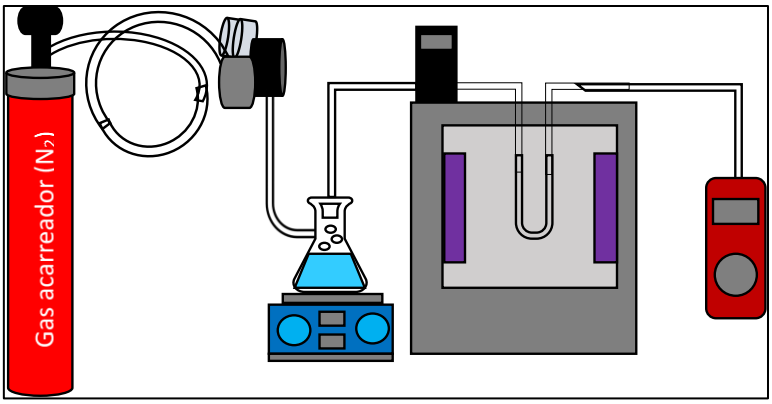

Figura 14. *Arreglo experimental preliminar para pruebas fotocatalíticas de fotoreactor cerrado para pruebas de degradación de contaminantes atmosféricos.*

2.4.6 Degradación fotocatalítica de NOx

Los NOx se generaron bajo las siguientes condiciones (reacción 18): se mezcló ácido nítrico (HNO_3 grado ensayo 65-70%) con alambre de cobre (Cu) para formar dióxido de nitrógeno (NO_2). La reacción 19 propicia la formación de NO_2 en ácido concentrado (Summerlin *et al.*,1987).

$$Cu_{(s)} + 4HNO_{3(aq)} \rightarrow Cu(NO_3)_{2(aq)} + 2NO_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} \quad (18)$$

$$3Cu_{(s)} + 8HNO_{3(aq)} \rightarrow 3Cu(NO_3)_{2(aq)} + 2NO_{(g)} + 4H_2O_{(l)} \quad (19)$$

El NO fue seleccionado como el gas contaminante a degradar mediante la reducción fotocatalítica. Es posible obtener NO si la mezcla de ácido nítrico y cobre se produce en ausencia del oxígeno presente en el aire, como se muestra en la ecuación 19.

La metodología se llevó a cabo bajo el siguiente arreglo experimental. El Cu y HNO_3 se colocaron en un matraz buchner para propiciar la formación de monóxido de nitrógeno (NO). Como gas acarreador, se utilizó N_2 a un flujo de 280 ml/min mediante el sistema para realizar al reacción de fotocatálisis. Este sistema se basa en un reactor de tres boquillas donde el fotocatalizador es depositado y el gas entra en contacto con el mismo. Se utilizó una lámpara monocromática UV de 253 nm. Los gases salen durante 10 minutos hasta el analizador de gases AMPRO 2000 que cuantifica la concentración de gases (O_2, CO, NO, NO_2) en ppm, temperatura y flujo. (Ver anexos, figura 34)

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de la síntesis de los materiales sintetizados por el método alcalino hidrotermal, la caracterización fisicoquímica de los mismos, y su evaluación en la degradación fotocatalítica de contaminantes atmosféricos. Se describe de manera detallada los resultados obtenidos por las técnicas utilizadas para conocer sus propiedades y relacionarlas con su desempeño en los procesos de fotocatálisis.

3.1 Estructura cristalina

Se presentan los resultados de la caracterización por DRX de las muestras sintetizadas mediante el método hidrotermal. Nguyen *et al.,* (2015) reportan que la actividad fotocatalítica se ve directamente afectada con la fase cristalina y cristalinidad de los titanatos de sodio. De acuerdo con los análisis realizados se comprobó que, al modificar la concentración de (NaOH de 2.5 a 5 M) y el tiempo de reacción (de 24 a 48 horas), hubo un cambio en la fase del material sintetizado. Se aprecia el cambio de las estructuras cristalinas en las muestras obtenidas con relación al precursor utilizado (Figura 15) y su análisis Rietveld (Tablas 15 y 16).

El precursor utilizado, dióxido de titanio (Degussa P25) obtenido de manera comercial, presenta en su estructura dos fases típicas de TiO_2: anatasa y rutilo (80 y 20% respectivamente). En la figura 15 se aprecia su difractograma, donde entre los 25 y 30 grados en 2θ aparecen el par de picos típicos de anatasa y rutilo correspondientes a planos cristalográficos (1 0 1) y (1 1 0). Posteriormente, alrededor de los 47 grados se muestra el pico característico para el plano (2 0 0) correspondientes a anatasa. Después del tratamiento hidrotermal en medio alcalino, el difractograma en color negro revela que las fases cristalinas del TiO_2 son modificadas. Los picos característicos de la anatasa y rutilo alrededor de 25-30 grados en 2θ desaparecen y cambian a los planos (0 1 1), (3 0 1) y (201) encontrados alrededor de los 24º, 28º y 48º confirmando la formación de TS y corresponde a los resultados de Vattikuti, *et al.,* 2018. Así mismo el pico amplio en 10 grados para 2θ indica la formación de estructuras tubulares y se relaciona con la distancia entre los planos intersticiales de los octaedros formados de TS. Además, los resultados se relacionan a los estudios de Morgan *et al.,* (2008), Hernández *et al.,* (2013) y Vattikuti *et al.,* (2018).

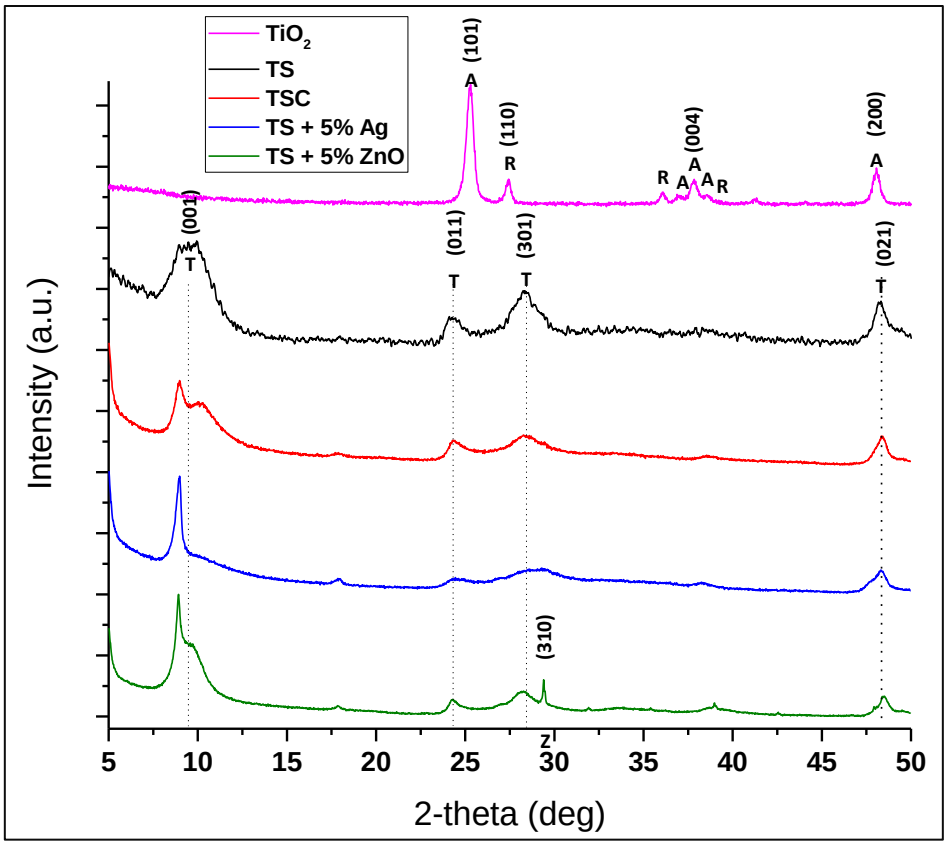

Figura 15. *DRX de a) precursor de TiO_2 (Degussa P25), b) TS, c) TSC, d) TS + 5% Ag y e) TS + 5% ZnO otenidas a una concentración de NaOH 5 M, 170 ºC y 48 horas. (A=anatasa, R=rutilo, T=titanato de sodio, Z=óxido de zinc)*

El tratamiento térmico sufrido por la muestra TSC (color rojo) presenta los mismos picos correspondientes a TS, con un cambio en el ángulo bajo alrededor de los 10º en 2θ. Este comportamiento corresponde al colapso parcial de la estructura tubular y se relaciona con el análisis SEM y TGA presentado más adelante y a los resultados reportados por Lee *et al.,* (2007), donde reporta el mismo comportamiento en las estructuras al aplicar calcinación a TS.

Para la muestra TS + 5% Ag el cambio estructural también se presenta, donde se aprecia el ensanchamiento del pico en angulos bajos (alrededor de 10º). Sin embargo, no se aprecian las dos señales relacionadas a la presencia de Ag^+ esperadas en el patron de difracción en los angulos 38º y 44º reportadas por Barrocas *et al.,* (2016)

En el caso del difractograma correspondiente a la muestra TS + 5% ZnO aparece un cambio incompleto en la anchura del pico característico alrededor de los 10º que puede atribuirse a una transformación incompleta de los nanotubos. Así mismo, se precia el crecimiento de un pico cerca de los 28º correspondiente al plano (3 1 0),

característico del zinc. Contrario a los resultados obtenidos Wu *et al.,* (2006) y Gao *et al.,* (2004) reportan un triplete de picos característicos en 2θ ≈ 31º, 34º, 36º y otro más en 2θ ≈ 56º, 62º y 67º, asignados a óxido de zinc.

Así mismo el resumen análisis Rietveld realizado a la muestra de TS con un barrido de corrida larga afirma que el mejor ajuste se realizó cuando hay una mezcla de fases cristalinas de titanatos, como se aprecia en la siguiente tabla:

Tabla 15. *Análisis Rietveld practicado a muestra de TS para 3 corridas.*

Corrida	Fases consideradas	Composición, %	Valor Rwp
Corrida 1	**Trititanato de sodio**	98.09	6.24%
	Rutilo	1.09	
	Anatasa	0.00	
Corrida 2	**Hexatitanato de sodio**	39.70	4.70%
	Rutilo	58.41	
	Anatasa	1.88	
Corrida 3	**Trititanato de sodio**	14.00	**0.84%**
	Hexatitanato de sodio	29.80	
	Rutilo	0.88	
	Anatasa	55.31	

De lo anterior se afirma que el mejor ajuste se realizó cuando hay una mezcla de fases cristalinas de titanatos, la información obtenida se resume en la siguiente tabla.

Tabla 16. *Resumen del análisis Rietveld realizado a muestra de TS.*

Fase	Estructura	% Peso	R-Bragg	Grupo espacial	Vol. celda (Å^3)	Densidad del cristal (g/cm^3)	Parámetros de red (Å)		
							a	b	c
1	**Trititanato de sodio**	14.00%	0.710	P121/m1	256.49	3.490	8.00	3.68	8.9
2	**Hexatitanato de sodio**	29.80%	2.17	C12/m1	513.65	3.675	15.1	3.74	9.19
3	**Anatasa**	55.31%	0.949	I41/amd	133.02	18.511	3.75		9.44
4	**Rutilo**	0.88%	1.398	P42/mnm	62.36	27.649	4.59		2.95

La muestra analizada obtuvo un porcentaje de ajuste del 0.84% en la tercera corrida lo cual indica que presenta una mezcla de tri- y hexa- titanato de sodio (14.0% y 29.8%) respectivamente. Estos resultados obtenidos por DRX se ajustan a las cartas cristalográficas de $Na_2Ti_3O_7$ (JCPDF 01-072-0148) y $Na_2Ti_6O_{13}$ (JCPDF 01-073-13-98), con las que se compararon los resultados para TS.

3.2 Microestructura y Análisis elemental

Para comprobar la influencia de la concentración de NaOH (2.5 y 5 M) y el tiempo del tratamiento hidrotermal (24 y 48 horas), en la síntesis de tubos de TS se analizaron las muestras sintetizadas bajo las condiciones mostradas en la tabla 17 a través de microscopia electrónica de barrido (SEM-EDS). La Figura 16 A y B, corresponde a la formación de partículas aglomeradas. No se observa la formación de estructuras tubulares en las primeras muestras. Para las muestras que fueron sintetizadas con mayor concentración alcalina, los tubos se forman con diámetros de alrededor de 200 nm (figura 16 C y D).

La formación de la estructura tubular está asociada al enrollamiento de la estructura del titanato dada por la coordinación de la inter-capa de los sitios no coordinados de Ti y O (Saponjic *et al.,* 2005) lo cual se relaciona con los resultados de Morgan *et al.,* (2008).

En la figura 16 E y F se aprecian partículas aglomeradas de Ag 5% y TS + ZnO 5% respectivamente. La pérdida de la estructura tubular puede ser atribuida a la influencia a los tratamientos térmicos posteriores a la impregnación y se relaciona con los análisis termogravimétricos presentados más adelante. Para el análisis elemental de los fotocatalizadores, se compararon mediante EDS las muestras del precursor TiO_2 (Degussa P25) TS, TSC, TS + Ag 5% y TS + ZnO 5% (Ver anexos, figura 31). Los porcentajes elementales se presentan en la Tabla 18 con el objetivo de comprobar la presencia de Na y la sustitución de este para las muestras que fueron modificadas.

Tabla 17. *Condiciones de síntesis utilizadas para comprobar la influencia de la concentración de NaOH y la temperatura.*

Muestra	**Condiciones de síntesis**	
Fig. 16 A, B	Concentración NaOH (M)	2.5
	Temperatura de tratamiento (ºC)	170
	Tiempo de tratamiento (horas)	24
Fig. 16 C, D	Concentración NaOH (M)	5
	Temperatura de tratamiento (ºC)	170
	Tiempo de tratamiento (horas)	48

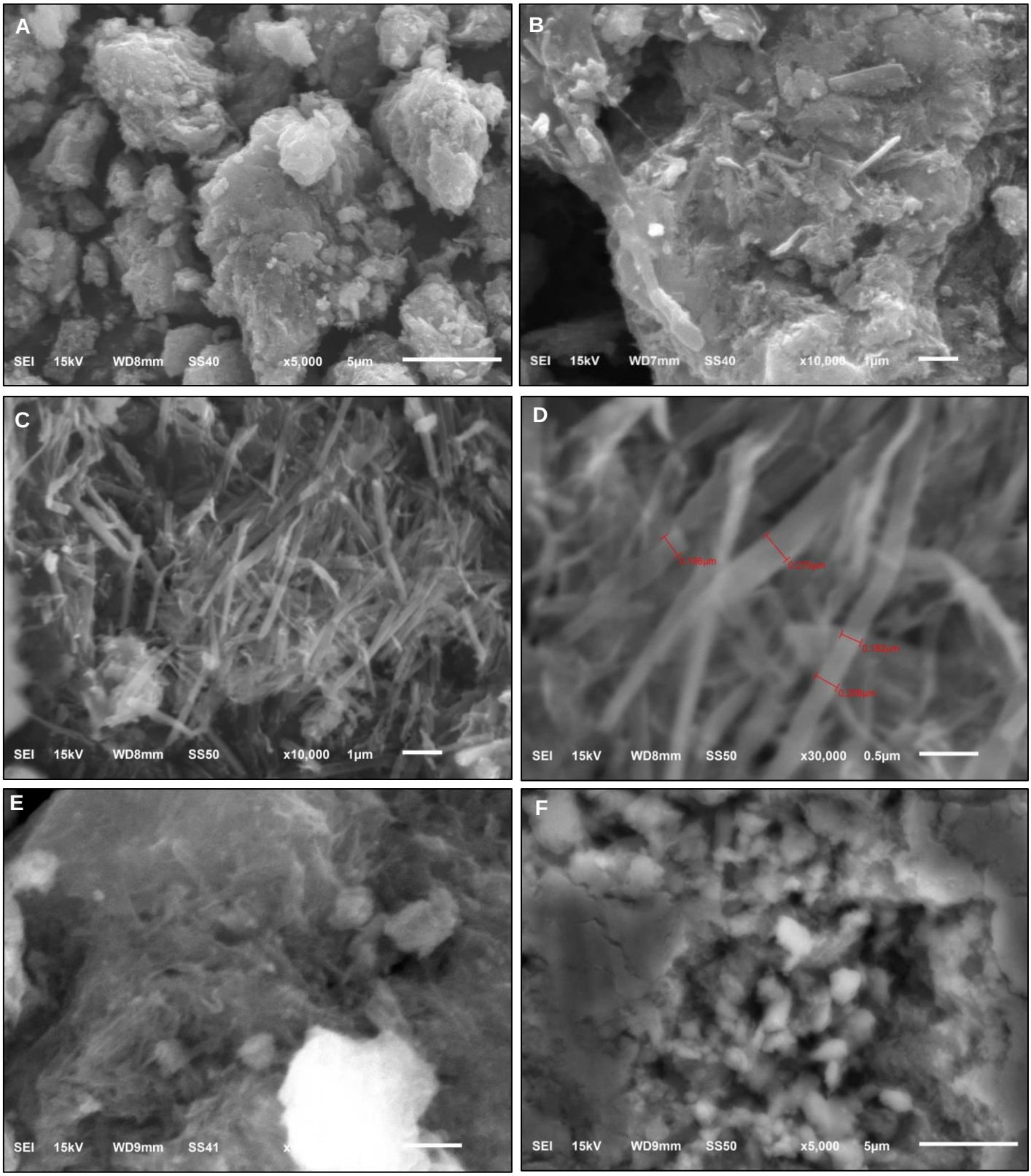

Figura 16. *Micrografías SEM de titanatos de sodio de las muestras A y B= TS (2.5 NaOH, 24 horas) B y C=TS (5 M NaOH, 48 horas) E= TS + Ag 5% y .F= TS + ZnO 5%.*

Tabla 18. *Comparación porcentual de masa en las muestras: TiO_2, TS, TSC, TS + Ag y TS + Zn obtenido por EDS.*

Muestra	**(%) Masa**				
	Ti	***Na***	***O***	***Ag***	***Zn***
TiO_2	*35*	*-*	*65*	*-*	*-*
TS	*45.03*	*8.90*	*46.07*	*-*	*-*
TSC	*45.79*	*7.59*	*46.61*	*-*	*-*
TS + Ag 5%	*47.10*	*8.26*	*39.48*	*5.16*	*-*
TS + ZnO 5%	*45.57*	*5.63*	*46.58*	*-*	*2.22*

El análisis elemental obtenido por EDS (Tabla 18) muestra el porcentaje de la composición de cada muestra. Inicialmente, el precursor de TiO_2 presenta una composición de 35% de Ti y 65% de O. El tratamiento alcalino por el método hidrotermal comprueba la presencia de Na en la estructura de la muestra, donde se confirma la formación de TS. Para las muestras que fueron impregnadas (TS + Ag 5% y TS +ZnO 5%) es apreciable un cambio en los porcentajes de Na con respecto a TS, donde para la muestra que fue impregnada con Ag el porcentaje de O disminuye y para la que fue modificada con Zn. La proporción de Na también lo hace, pero la de O aumenta. Lo anterior puede ser atribuido a una mejor sustitución del Na por el intercambio iónico ocurrido en el método de impregnación y la formación de óxidos de Zn, que se puede relacionar con los análisis elementales obtenidos por XPS más adelante. Para la plata, se atribuye a la formación de especies metálicas de Ag pero no de óxidos.

3.4 Análisis termogravimétrico TGA

Para estudiar el comportamiento del material en relación con el aumento de temperatura se realizó análisis termogravimétrico (Figura 17).

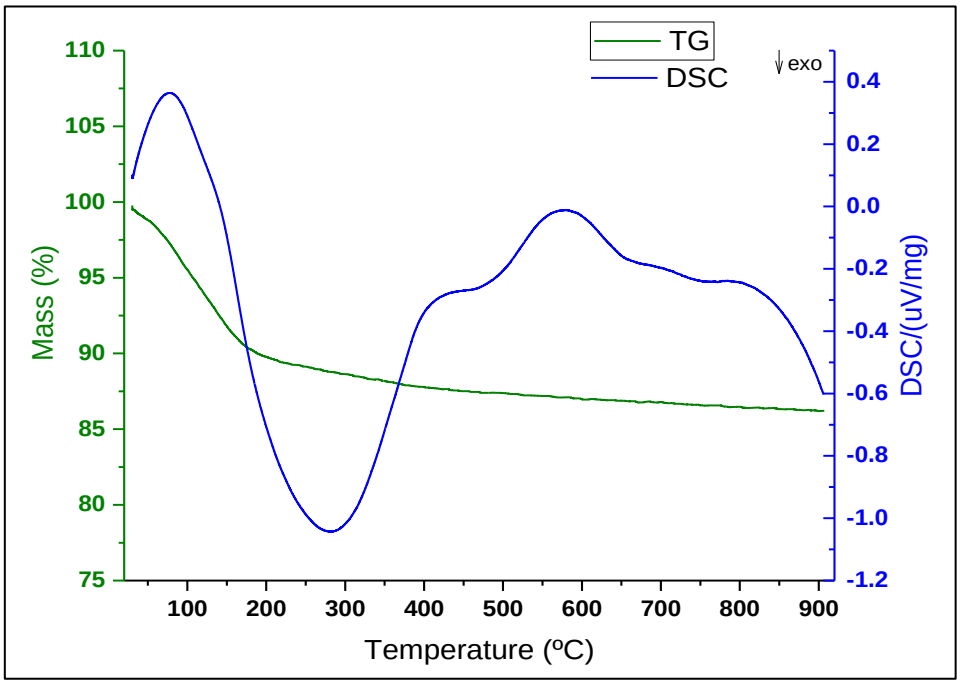

Figura 17. *Análisis termogravimétrico obtenido de la muestra TS.*

El análisis TGA permitió obtener diferentes curvas que pueden atribuirse a los siguientes fenómenos: a 100º C es apreciable una disminución de peso debido a la pérdida de agua presente en el material. En el intervalo de 200 a 300º C se observa una curva relacionada a una reacción exotérmica que corresponde a los resultados de Lee *et al.,* (2007). Esto significa la transformación de fase de hexa- a tri- titanato de sodio. Así mismo, aproximadamente entre 400 y 600º C aparece una curva endotérmica que se asocia al colapso de las estructuras tubulares. Aquí, el material tiende a formar nuevamente la estructura característica de la anatasa. Lo anterior ayudó a determinar la temperatura de calcinación a la que fueron sometieron los TSC (400º C) donde es sacrificada la estructura tubular pero no la composición elemental. Esto permitió comprobar como la morfología afecta directamente los procesos fotocatalíticos por el aumento o disminución del área superficial. Esto último se relaciona con las imágenes de SEM donde se aprecia que aquellos TS que fueron calcinados pierden la estructura tubular.

3.5 Band gap óptico

La técnica de caracterización mediante espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa (UV-Vis DRS) proporciona información sobre el entorno de las especies metálicas presentes en el material. Se compararon los espectros del porcentaje de reflectancia óptica para los fotocatalizadores sintetizados (Figura 18), en un rango de barrido de 600-200 nm donde para TS se muestra una fuerte reflectancia de alrededor del 97% en el rango de los 600 hasta aproximadamente los 400 nm y una fuerte absorbancia desde los 400 nm hasta los 300 nm. Para TSC el comportamiento es similar; sin embargo, hay un corrimiento en la banda a la derecha, donde la absorción comienza a partir de los 430 nm.

Las muestras que fueron modificadas presentan su máxima reflectancia en el rango de los 600-400 nm de 90% y 80% para TS + 5% Ag y TS + 5% Zn, respectivamente. Las bandas de absorción también presentan un corrimiento a la derecha con respecto a la de TS presentando una absorción a partir de los 450 nm.

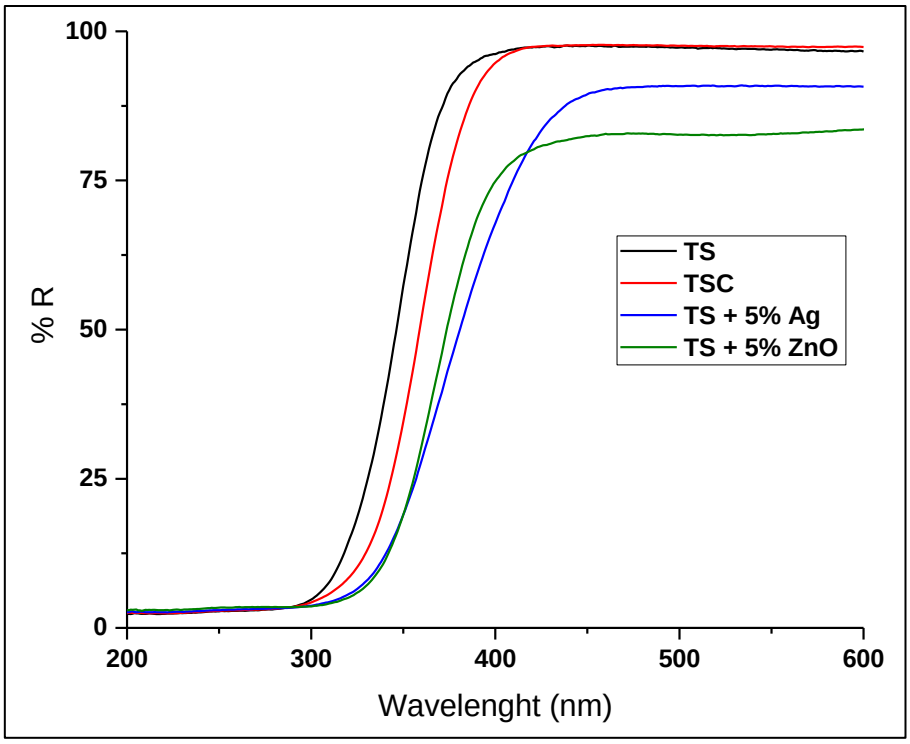

Figura 18. *Espectroscopía de reflectancia difusa que muestran las bandas de absorción para los fotocatalizadores sintetizados A) TS, TSC, TS + 5% Ag y TS + 5% ZnO.*

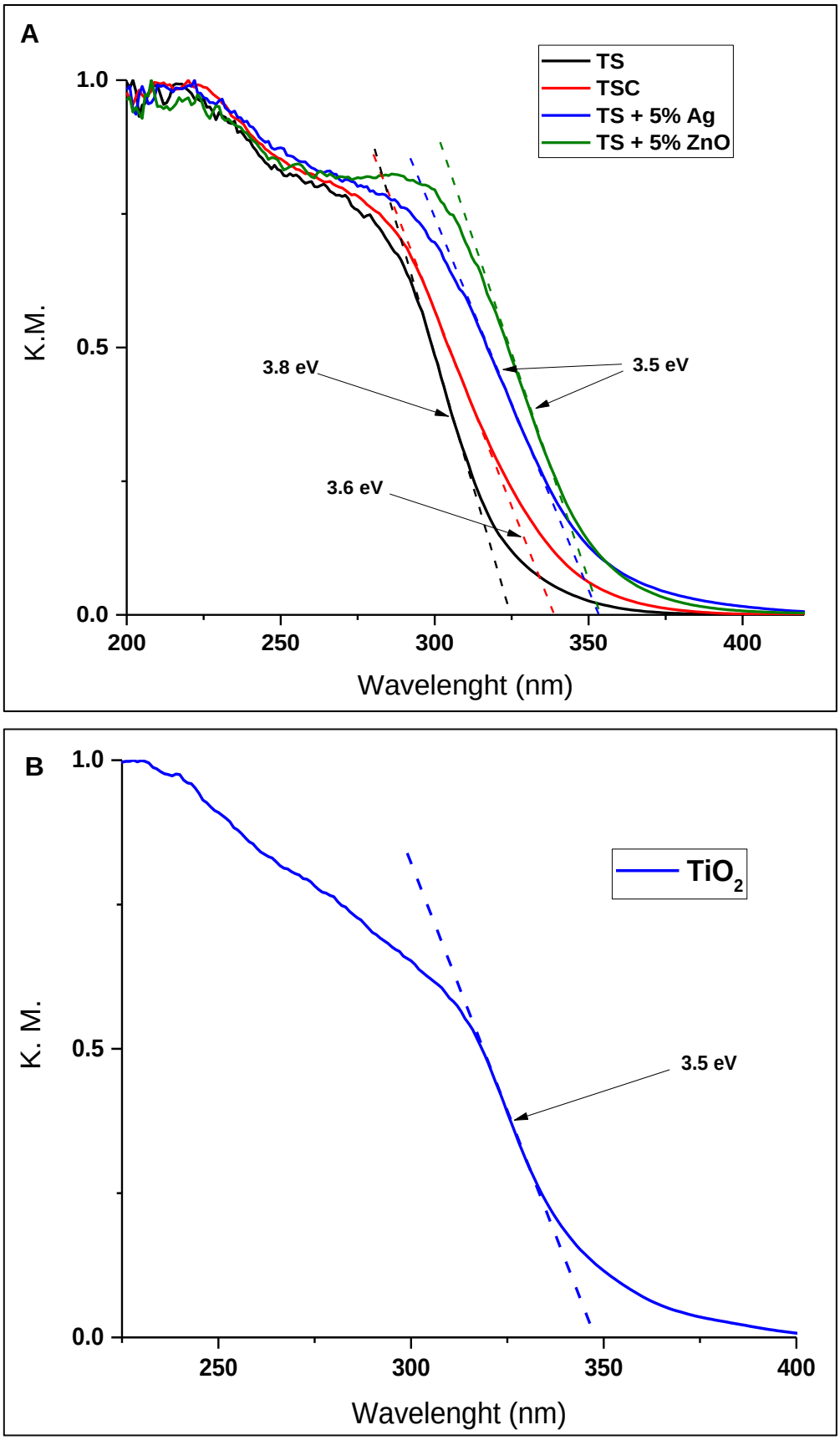

Figura 19. *Band gap óptico obtenido a partir de espectros de reflectancia en función de Kubelka-Munk para los fotocatalizadores sintetizados A) TS, TSC, TS + 5% ZnO, TS + 5% Ag y B) TiO_2.*

La figura 19 muestra el espectro de reflectancia tratado matemáticamente con la función de Kubelka-Munk (KM) con un rango de longitud de onda de 400-200 nm para las muestras A) TS, TSC, TS + 5% Ag y TS + 5% Zn y B) TiO_2. En semiconductores, la relación entre el coeficiente de absorción (α) y la energía del fotón (*hv*) para transiciones directas es:

$$(\alpha h\nu)^2 = A\left(h\nu - E_g\right) \tag{20}$$

Donde *A* es una constante y E_g es el valor del band gap. E_g se puede determinar extrapolando la línea recta de la tangente que se forma en el espectro de KM al eje X del gráfico (longitud de onda) (Benzarouk *et al.,* 2012).

El E_g óptico fue obtenido mediante la función de Kubelka-Munk mostrando una fuerte absorción alrededor de entre los 325-340 nm para TS y TSC. La absorción para las muestras impregnadas de Ag y Zn se sitúa alrededor de los 355 nm (Figura 19 A). El espectro correspondiente al TiO_2 muestra la absorción del UV alrededor de los 350 nm (Figura 19 B). El corrimiento de las bandas y la disminución del porcentaje de reflectancia puede ser atribuido a la dispersión de fotones dado por los defectos en los cristales creados dependientes de los niveles de impregnación y el tratamiento térmico al que fueron sometidos los fotocatalizadores (Benzarouk *et al.,* 2012). Los valores del E_g obtenidos, se muestran en la tabla 19.

Tabla 19. *Eg óptico obtenido a través de la función Kubelka-Munk aplicada en espectroscopía de reflectancia difusa.*

Muestra	**E_g (eV)**
TiO_2	3.5
TS	3.8
TSC	3.6
TS + 5% Ag	3.4-3.5
TS + 5% ZnO	3.4-3.5

El E_g obtenido del TiO_2 (3.5 eV) fue modificado primeramente mediante el tratamiento alcalino hidrotermal a 3.8 eV (TS). Para el TSC la recristalización y cambio de morfología, derivadas del tratamiento térmico, disminuyen el valor del E_g (3.6 eV). Así mismo, las modificaciones con iones metálicos de Ag y Zn, lo acercan al valor inicial (3.4-3.5 eV). El cambio en las bandas de absorción de los espectros se puede atribuir al efecto Burstein-Moss debido a un incremento en la concentración de los portadores

de carga y al bloqueo de transiciones de baja energía dados por los tratamientos y modificación a los que se sometieron los fotocatalizadores. Esto implica un aumento en el nivel de Fermi en de la BC de semiconductores que lleva a la modificación del E_g (Achour *et al.,* 2007). Es conveniente que los niveles energéticos necesarios para activar el fotocatalizador disminuyan. Con ello, el aprovechamiento de diferentes fuentes de energía como la solar puedan ser aprovechados para el uso de estos materiales con energías más disponibles y no depender de niveles energéticos más altos como el UV.

3.6 Energía de enlace para composición elemental y estados oxidados superficiales

Para corroborar la sustitución de iones de Na^+ por los elementos impregnados (Ag y Zn) en la superficie del material, se efectuó la espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos x (XPS). Primeramente, se muestra el barrido general, para obtener la composición elemental de los fotocatalizadores. En la Figura 20, se observa claramente que para las muestras de TS y TSC las energías de enlace presente la composición característica de titanatos de sodio que contienen: Na, Ti y O. Sin embargo, para la muestra correspondiente a TS + 5% ZnO aparecen los picos en las energías de enlace correspondientes a zinc, en la región de los 100 eV y otra más en la región de energías más altas (alrededor de los 1000 eV). Para la muestra TS + 5% Ag, aparecen los picos de energía de enlace característicos alrededor de los 350 eV y en la región de 600-800 eV.

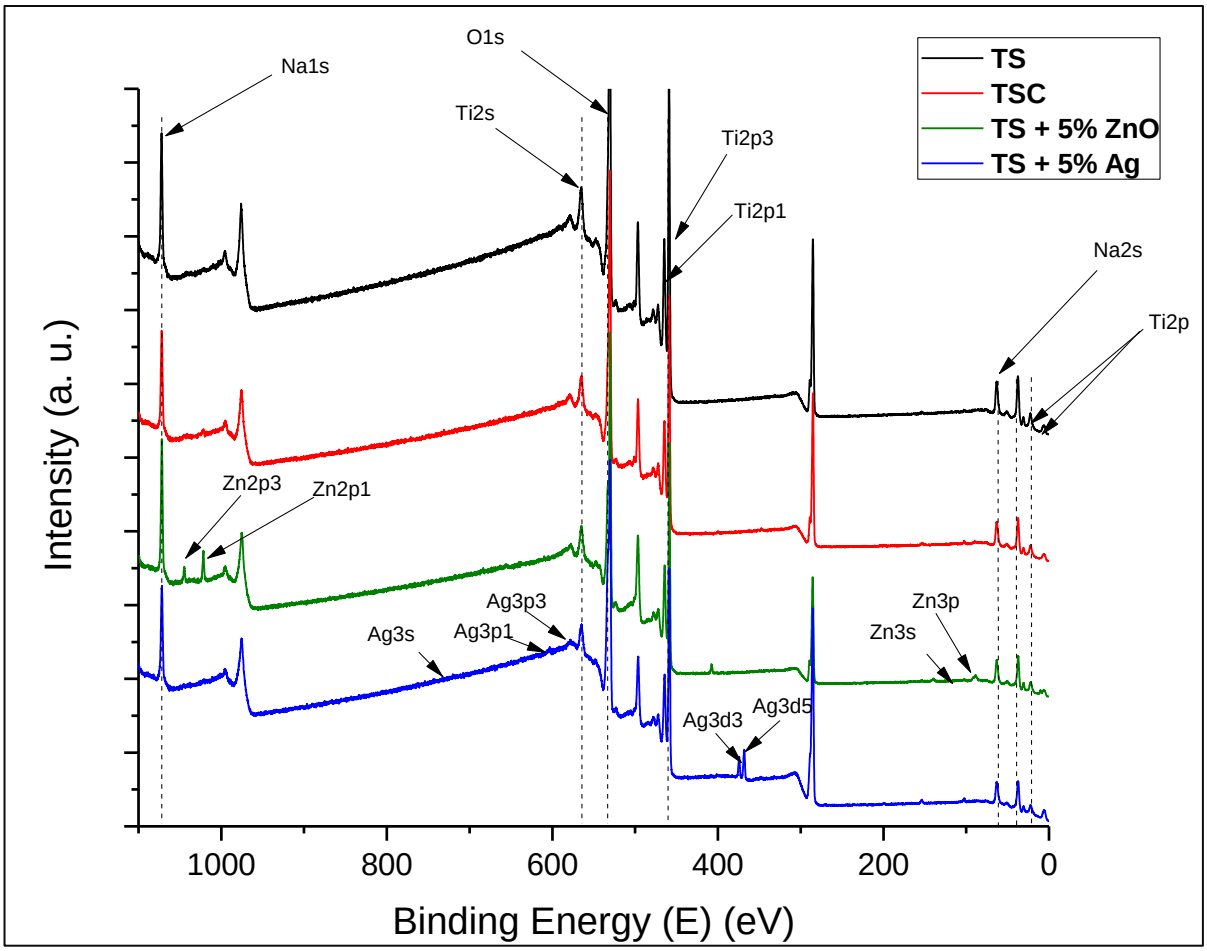

Figura 20. *Espectros XPS para TS, TSC, TS + 5% ZnO y TS + 5% Ag.*

Alrededor de los 530 eV se aprecia el pico de energía de enlace que corresponde al pico principal del O 1s, estado de oxidación O^{2-} de los enlaces titanio-oxígeno (Hernández *et al.,* 2013) y puede apreciarse en las 4 muestras analizadas.

La ventana para el Ti se muestra en la figura 21 A. Cerca de los 459 eV y 465 eV las señales para las energías típicas de $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$ aparecen y sugieren que las especies de Ti se encuentran conformadas con iones Ti^{4+}, los cuales se relacionan con el estudio de Kurra *et, al.,* (2019); y a la estructura octaedrica característica de los TS, confirmando la formación de estructuras basadas en titanatos de sodio, complementando la información obtenida por DRX y EDS.

Se realizó un barrido de alta resolución para para para las señales de Ti2p y Na1s de las cuatro donde para el Ti 2p (Figura 21 A) el doblete ($Ti2p_{3/2}$ y $Ti2p_{1/2}$). En el espectro se caracteriza por picos correspondientes al estado Ti^{4+} con energías de enlace de

≈465 eV para $Ti2p_{3/2}$ y ≈459 eV para Ti $2p_{1/2}$, valores de energía de enlace muy aproximados a los reportados por Coelho *et al.,* (2016).

En la muestra TS + 5% Ag (Figura 21 A) se aprecia un corrimiento de la banda de Ti2p a la derecha, con un movimiento negativo de 0.49 eV a una menor energía de enlace con respecto a las obtenidas en TS y TSC. Lo anterior se atribuye a la sustitución de iones de Na que fueron reemplazados por Ag indicando un movimiento de electrones alejándolos del núcleo de Ti dado por la expansión del radio atómico del Ti. Barrocas *et al.,* (2016) reportan un corrimiento negativo similar para muestras con estructuras basadas en titanio modificadas con Ag.

Para TS y TSC las señales se mantienen en 1072 eV para Na1s (Figura 21 B) correspondiente al catión de Na encontrado en la fase de titanatos de sodio (Marciniuk *et. al.,* 2014), lo cual corrobora los resultados obtenidos por el análisis EDS, sin embargo, el corrimiento negativo de las bandas en la ventana de Na1s, también se atribuye al fenómeno anterior (Figura 21 B). Así mismo en el acercamiento de alta resolución para Ag3d (figura 22 A) se aprecia una diferencia de 6 eV entre los picos $Ag3d_{5/2}$ (368 eV) y $Ag3d_{3/2}$ (374 eV) que es característico para los estados metálicos de Ag. (Duan *et al.,* 2017).

El análisis anterior indica significativamente que la impregnación con iones de Ag interacciona electrostáticamente con la estructura octaédrica de Ti, no formando enlaces, sino fungiendo como un compensador de cargas, al reemplazar el Na.

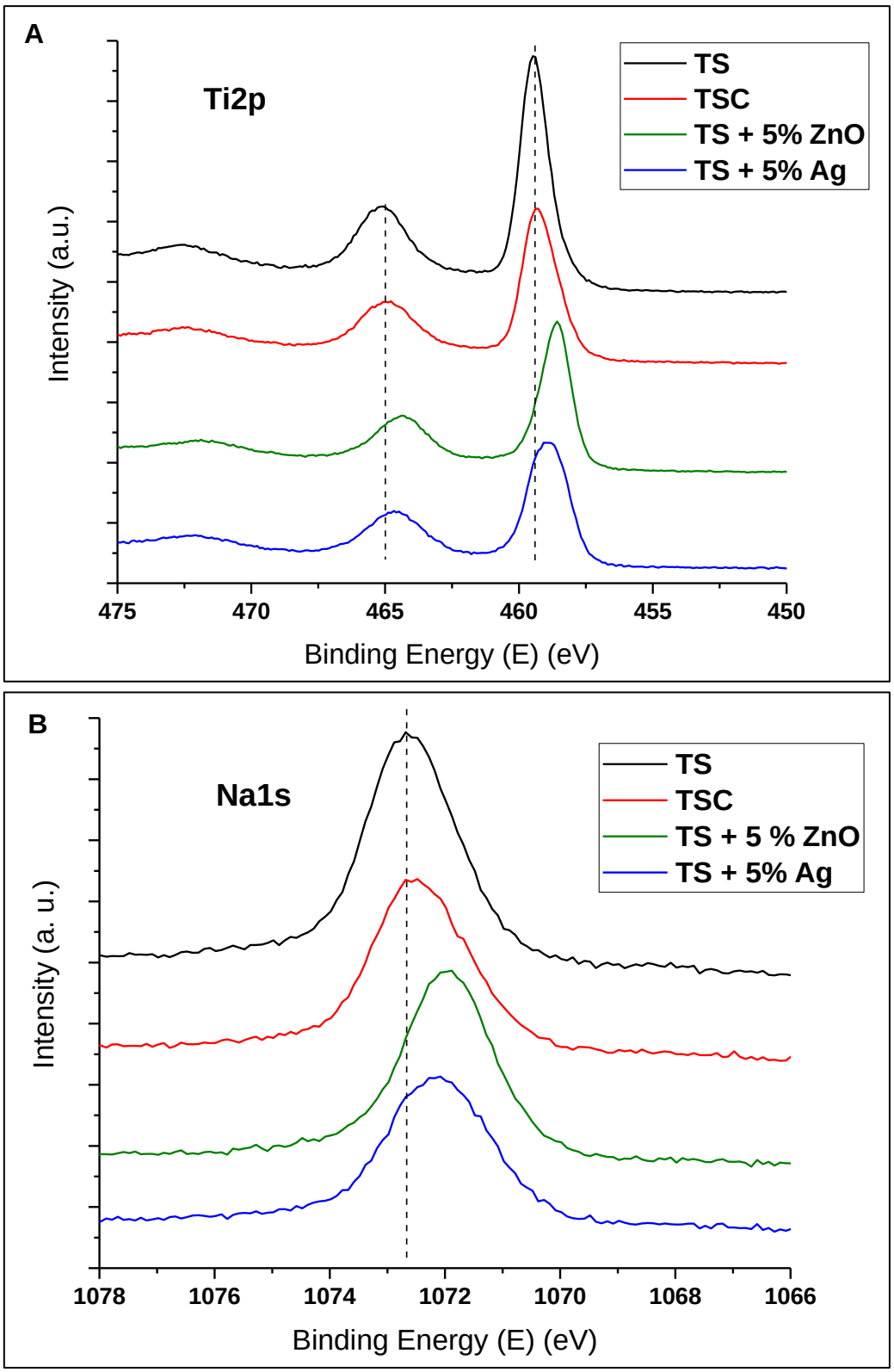

Figura 21. *Espectros XPS de alta resolución A) Na1s, B) Ti2p para TS, TSC, TS + 5% ZnO y TS + 5% Ag.*

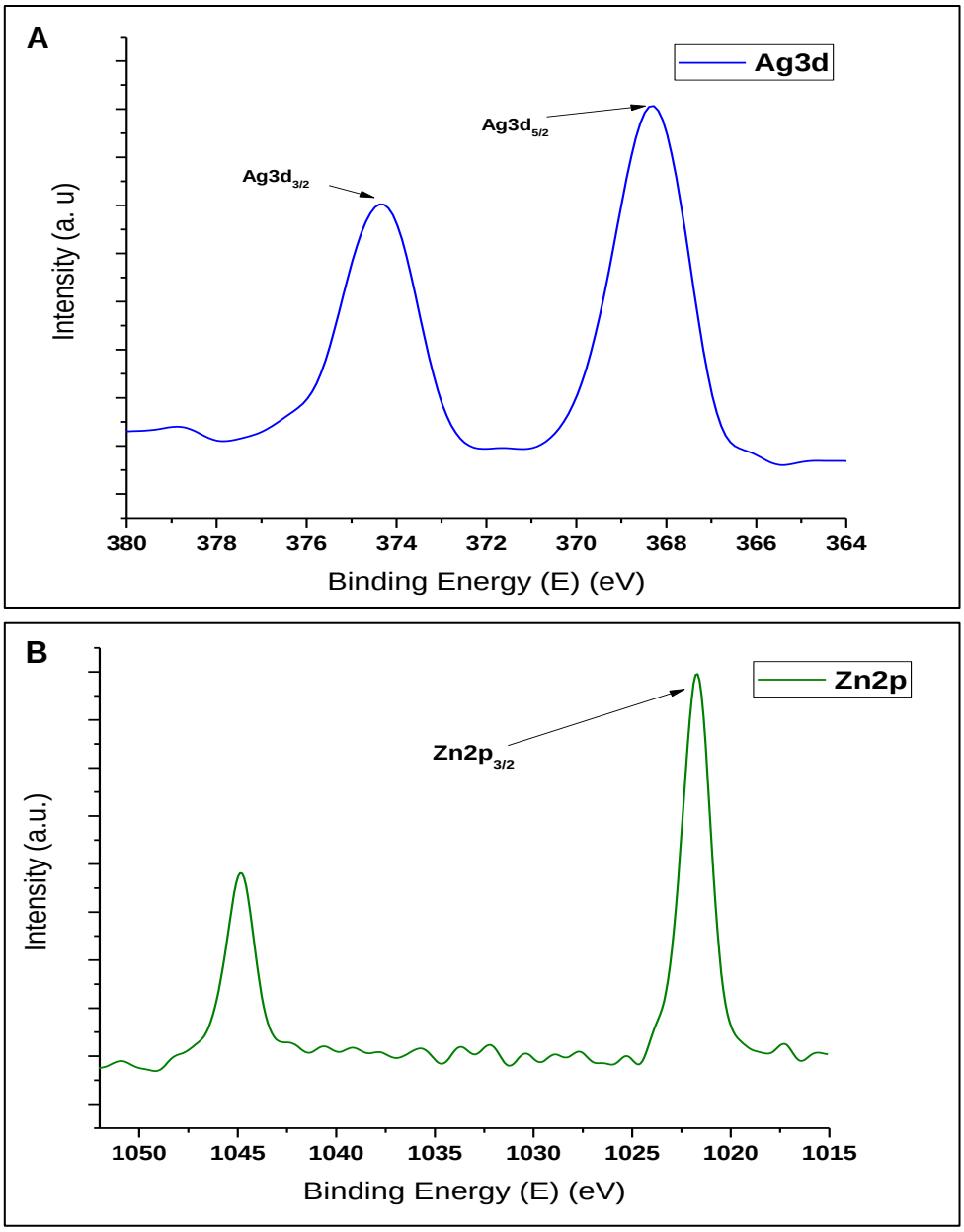

Figura 22. *Espectros XPS de A) Zn2p y B) Ag3d para TS + 5% ZnO y TS + 5% Ag.*

En la figura 22 B se muestra un espectro de alta resolución XPS de la muestra TS + 5% ZnO y muestra los picos característicos en 1021 y 1044 eV. Se observa la división de la órbita de los componentes Zn2p, que concuerdan bien con los del óxido de zinc, (Wang *et al.,* 2009). Para la ventana de Ti2p, presenta el corrimiento de la banda a energías de enlace más bajas, con una diferencia de 0.81 eV. Este comportamiento indica el cambio que sufre el ambiente de la matriz del Ti en coordinación con el ion Zn^{2+}, modificando el radio iónico del Ti, alejándolo del núcleo. Observaciones similares se aprecian en el análisis reportado por Cho *et al.,* (2014). Wang *et al.,* (2009) sugieren que el comportamiento del pico en 458 eV puede ser ajustado a dos

componentes que implicaría dos coordinaciones para el titanio, octaédrico y tetaédrico. Sin embargo, las muestras analizadas en el presente trabajo unicamente se ajustan a la coordinación octaedrica, confirmando resultados anteriores (DRX y EDS) donde los atomos metálicos no modifican la estructura principal de los TS.

En el espectro de XPS de TS y TSC (figura 23 A y B) las deconvoluciones de O1s muestran dos picos: el primero situado en ≈530 eV resultado de la red de oxígeno (O^{2-}) enlazada a los átomos de Ti, de la red cristalina del fotocatalizador (Marciniuk *et al.,* 2014) e indica estructuras octaedricas de Ti-O. El otro con una energía de enlace de ≈533 eV corresponde a la especie de oxígeno adsorbida en la superficie en forma de hidroxilo (-OH). Por otro lado, en la figura 23 C y D se aprecia la deconvolución de O1s para la muestra TS + 5% Ag y TS + 5% ZnO, el comportamiento es similar, donde las componentes para Ti-O y Ti-OH, se sitúan en las energías de enlace de ≈533 eV y ≈530 eV. La señal correspondiente a -OH se relaciona con la presencia de vacancias de oxígeno (O_V) en la superficie del fotocatalizador, la cual es de gran interés para el entendimiento del comportamiento fotocatalítico en la superficie del material, pues representan sitios activos donde ocurre la degradación selectiva de los contaminantes. Las energías de enlace asociadas a cada señal detectada y el área relativa correspondientes a las vacancias de oxígeno se comparan en la siguiente tabla.

Tabla 20. *Energías de enlace asociadas a los enlaces obtenidos en la deconvolucion O1s y áreas relativas correspondientes a vacancias de oxigeno para los fotocatalizadores sintetizados.*

Muestra	**O 1s (eV)**		**Área relativa (O_v) normalizada**	**Peso (%)**
	Ti-O	Ti-OH		
TS	531.05	532.97	0.27	20.37
TSC	530.89	532.99	0.18	18.73
TS + 5% Ag	530.83	532.61	0.48	36.61
TS + 5% ZnO	529.8	532.88	0.41	39.54

Lo anterior indica que el TS no sufre cambios en la composición, estados de oxidación ni energías de enlace al ser sometido a tratamientos térmicos de 400º C. Únicamente sufre cambios morfológicos, como se muestra en el análisis SEM y que los 4 fotocatalizadores sintetizados presentan estructuras octaédricas características de los titanatos. Para la muestra impregnada con Ag, (Figura 23 C) aparece una tercera señal en energías de enlace más altas, con un aumento de 0.8 eV. Esta señal indica el enlace del oxígeno con la especie de Ag metálica (Duan *et, al.,* 2017). En este

sentido, cambios pequeños en el corrimiento de bandas (menores a 2 eV) distinguen entre la presencia de Ag^0 y otros estados oxidados de Ag (Barrocas *et al.,* 2016).

La información anterior permite determinar que la muestra analizada no sufre procesos de oxidación y que una parte de los iones de Na fueron intercambiados por iones de Ag, y que en los procesos de impregnación y calcinación, no formaron óxidos.

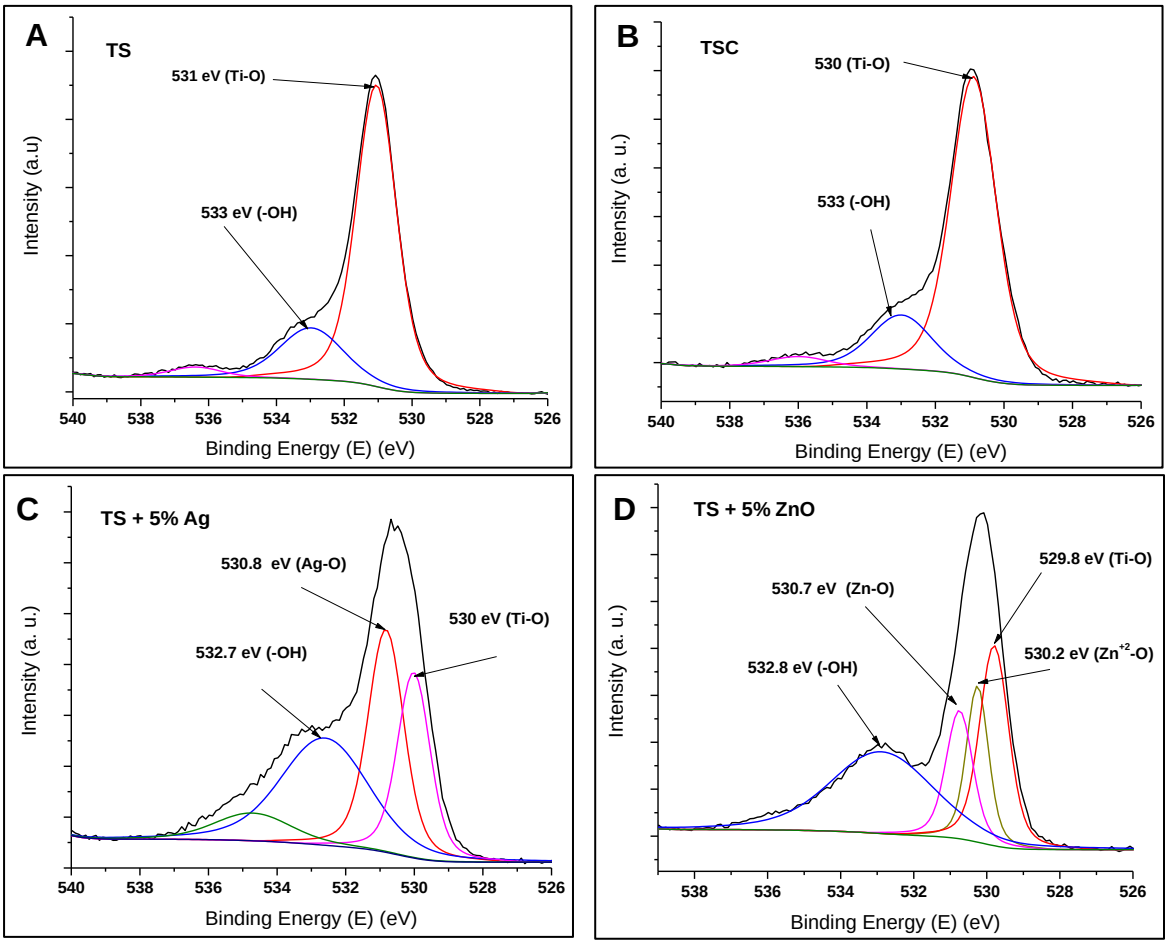

Figura 23. *Deconvoluciones O1s de espectros XPS de A) TS, B) TSC realizadas por modelo Gaussiano en el software Fisher Instruments.*

La deconvolución de O1s para la muestra modificada con ZnO (figura 23 D) sirve como evidencia para comprobar la formación de ZnO en la superficie del catalizador. El espectro muestra la señal característica de Ti. Sin embargo, sufre un corrimiento negativo de 0.2 eV con respecto al de TS y aparece uno más alrededor de los 530.2 eV, el cual coincide con el característico indicador ion Zn^{2+} (Wang *et, al.,* 2009). Los otros dos tipos de señales encontradas, corresponden al de los grupos hidroxilos

(532.8 eV) y el otro (530.7 eV) corresponde a la interacción del radio atómico de Zn y a estados no completamente oxidados del mismo elemento.

La siguiente tabla contiene la recopilación de la composición elemental de las muestras análizadas.

Tabla 21. *Porcentajes en peso de los elementos presentes en las muestras de fotocatalizadores sintetizados.*

Muestra	**Elemento (% Peso)**				
	Na	**Ti**	**O**	**Ag**	**Zn**
TS	13.67	27.96	58.37	-	-
TSC	13.64	28.6	57.76	-	-
TS + 5% Ag	11.82	22.36	57.70	8.1	-
TS + 5% ZnO	15.19	26.25	50.81	-	7.75

El análisis XPS permite comprobar que el TS no sufre modificación en su composición elemental al ser tratado termicamente (400 ºC) pues las señales encontradadas en DSC se ajustan a las encontradas en el material sin calcinar. Las micrografías SEM y el análisis EDS corroboran lo anterior, mostrando colapso en la estructura de los nanotubos, sin presentar cambios en la composición. Las muestras que fueron impregnadas con cargas de 5% de Ag y Zn presentan comportamientos diferentes, donde las energías de enlace demuestran que las interacciones de estos elementos con la estructura de los titanatos no forman enlaces. Esto se debe a que el método de impregnación usado permite el intercambio iónico entre el Na y los elementos metalicos que actuan como compensadores de carga en la estructura. Sin embargo, esto permite que la adición de estos elementos modifique las propiedades ópticas, comprobado con el análisis DRS y la obtención band gap.

3.7 Evaluación de la actividad fotocatalítica

3.7.1 Producción in-situ de NO

Se realizaron pruebas para conocer la concentración de NO_2 formada, descrita en la reacción 18, haciendo mezclas de Cu y HNO_3. Se elaboraron curvas de calibración para la generación de NO con las siguientes condiciones:

Para observar el incremento de la concentración de NO_2 producido, la cantidad de Cu se incrementó desde 0.05-0.3 g con incrementos de 0.05 g y se hicieron reaccionar con 5 ml de HNO_3, a través del sistema. Se utilizó N_2 como gas acarreador, con un flujo de 0.1 l/min. Las concentraciones de NO se midieron con el detector de emisiones AMPRO 2000 durante 10 minutos (Figura 24).

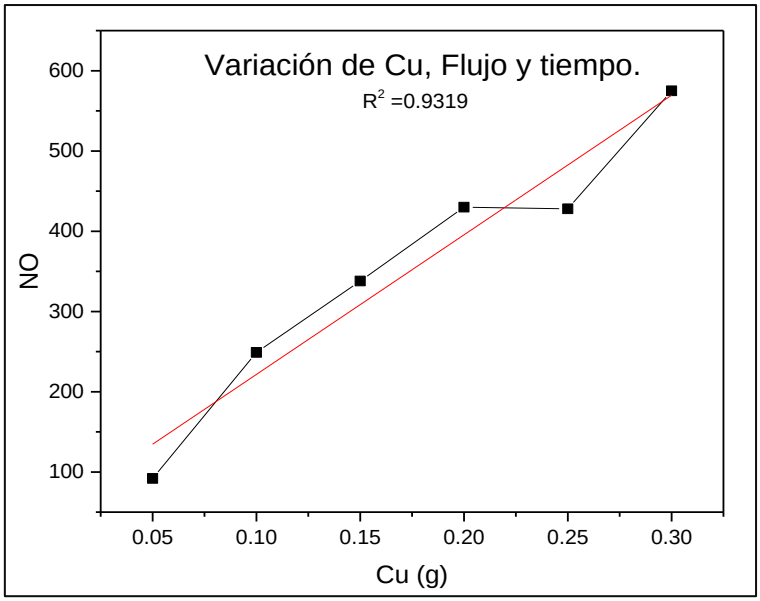

Figura 24. *Curva de calibración para generación de NOx variando la cantidad de cobre ingresada a la reacción con HNO_3 durante 10 minutos.*

Durante la prueba se detectó que la reacción produce únicamente NO al tener el reactor de producción de NOx cerrado herméticamente, impidiendo la entrada de aire atmosférico Las siguientes pruebas se realizaron con el reactor cerrado. Esto generó información valiosa que permitió verificar que los fotocatalizadores realizaban la reducción del gas, de modo que, si el NO fuera oxidado por el proceso fotocatalítico, se detectaría un incremento en la producción de NO_2.

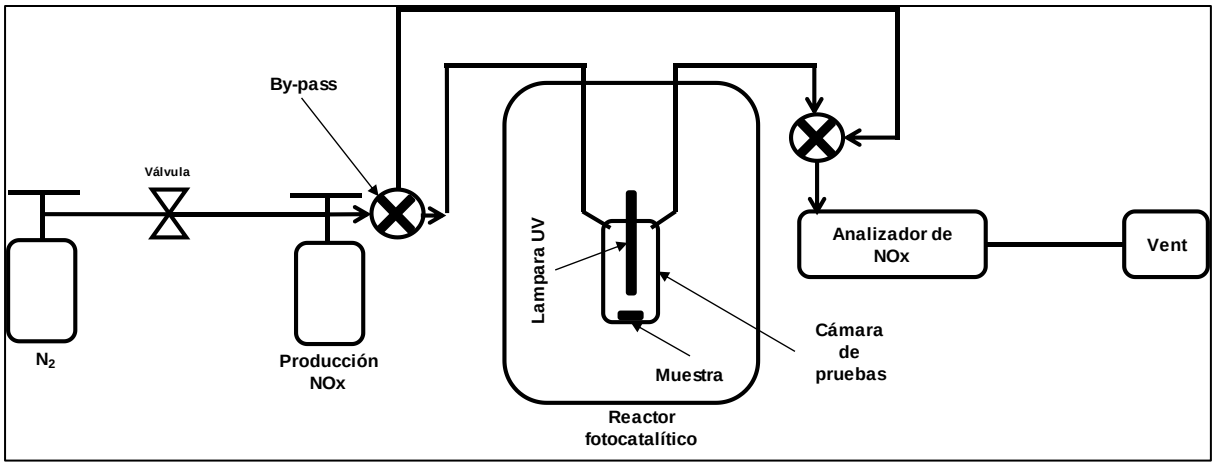

Figura 25. *Diagrama esquemático del arreglo experimental del sistema de flujo continuo para degradacion fotocatalítica de NOx.*

Para ambas pruebas se aprecia un incremento en la concentración de NO directamente proporcional al incremento de Cu en la reacción con HNO_3. La máxima concentración se obtuvo al usar 0.3 g de Cu para las pruebas realizadas a 10 minutos (Figura 24) con un ajuste de R^2 de 0.931 comprobando que el Cu limita la producción de NO.

Adicionalmente se replicó el procedimiento haciendo pasar la concentración de NO producidos a través del sistema utilizando la fuente de luz UV con el objetivo de monitorear la concentración de NO y descartar que la interacción de la irradiación UV reaccione con el gas degradando el contaminante en ausencia de fotocatalizador (fotólisis) bajo las siguientes condiciones: cantidad de cobre desde 0.05 g-0.3 g con incrementos de 0.05, 5 ml de HNO_3, N_2 como gas acarreador, flujo de 0.1 L/min. Las emisiones fueron monitoreadas a través del detector de emisiones AMPRO 2000 y fueron medidas en ppm durante 10 minutos con luz (lámpara UV de 253 nm) y sin luz (Figura 27). El espectro de emisión de la fuente UV (lámpara de lápiz de Hg) se muestra en la figura 26 e indica que la emisión de esta es de 253 nm (4.9 eV).

La actividad fotocatalítica de las muestras sintetizadas (TS, TSC, TS + 5% Ag, TS + 5% ZnO) se evaluó en el reactor fotocatalítico construido (Figura 25) mediante un flujo continuo de 280 ml/min de N_2 como acarreador del gas de NOx producido in-situ. Los gases se hicieron pasar a través de la superficie del fotocatalizador, irradiada bajo una fuente monocromática de 253 nm (UV) dentro de la cámara de pruebas.

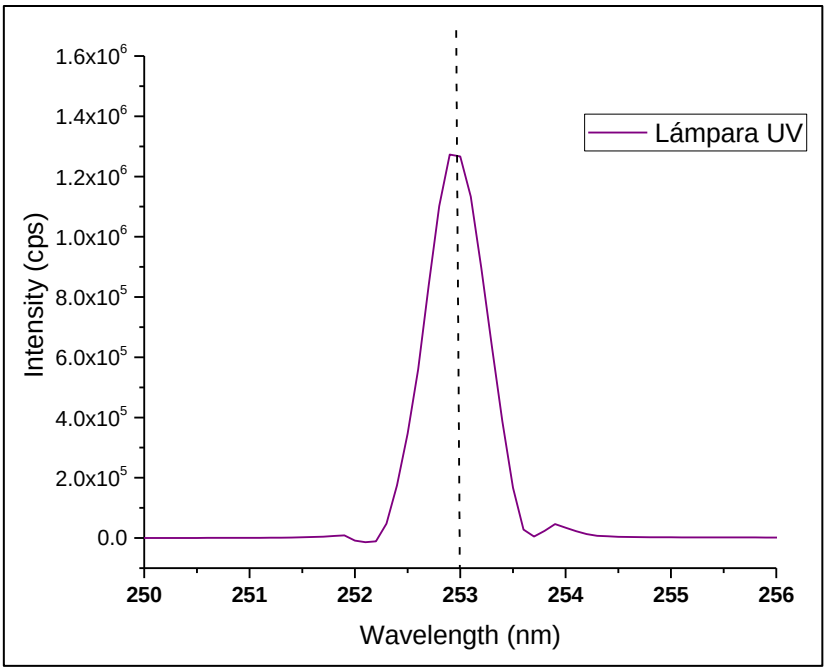

Figura 266. *Espectro de emisión de la fuente de luz UV.*

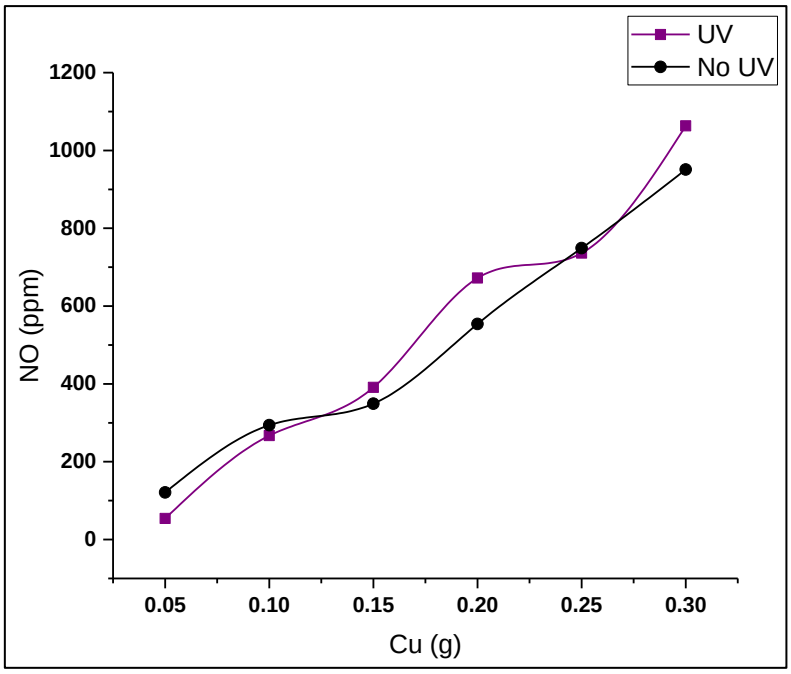

Figura 27. *Formación de NO modificando la cantidad de cobre ingresada a la reacción con HNO_3 durante 10 minutos con y sin fuente monocromática de 253 nm.*

La figura 27 permite apreciar que no existen diferencias significativas entre las dos curvas de producción con irradiación UV y en la oscuridad. Por lo anterior, bajo las condiciones experimentales utilizadas, se descartan los procesos de fotólisis que pudieran ocurrir a las moléculas de NO.

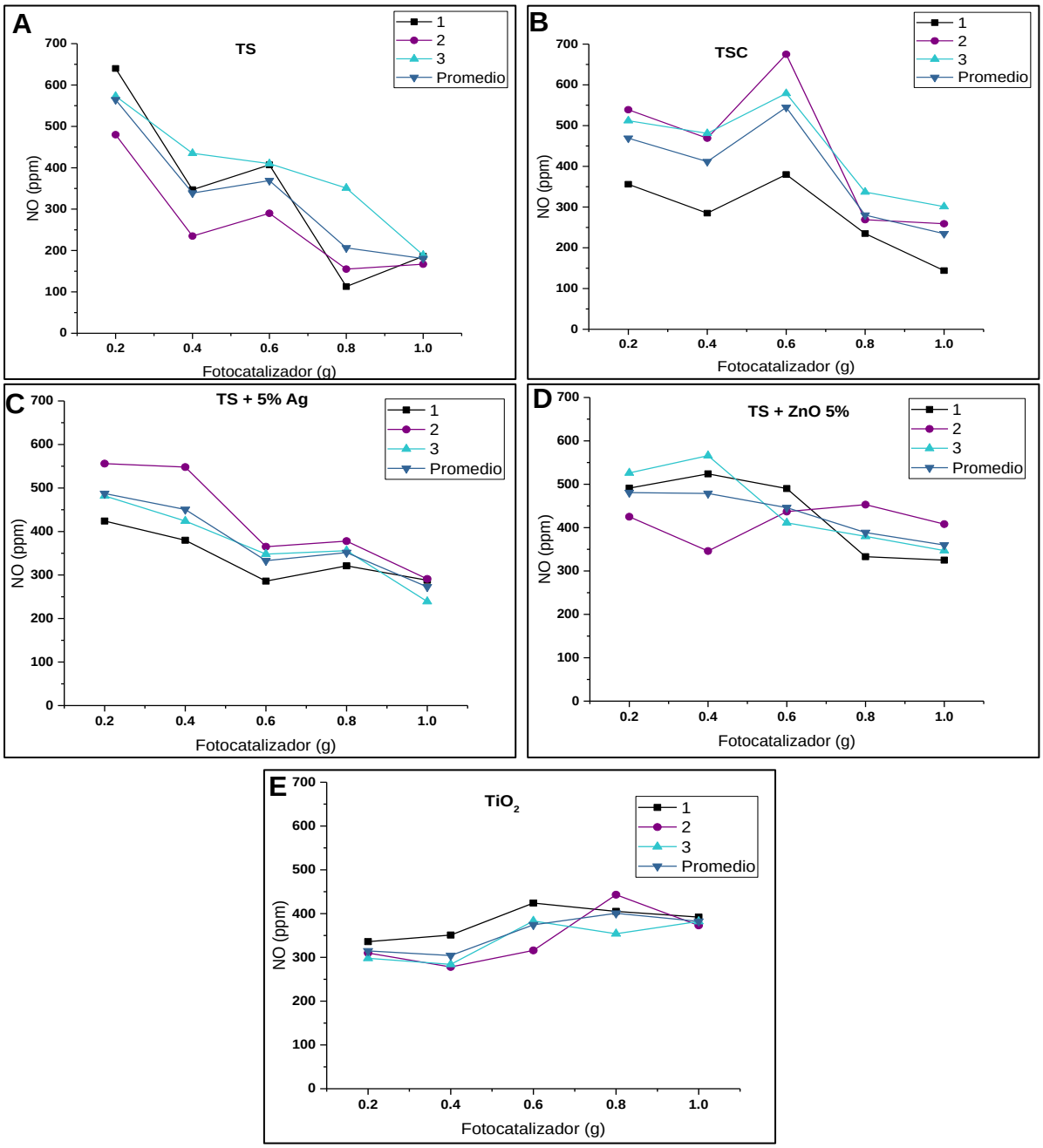

Figura 27. *Degradación fotocatalítica de NO desde 0.2 g a 1.0 g con aumento de 0.2 g por triplicado y su promedio utilizando diferentes fotocatalizadores A) TS, B) TSC, C) TS + 5% Ag y D) TS + 5% ZnO y E) TiO_2 durante 10 minutos con un flujo de 280 ml/min.*

Las concentraciones de NOx (NO + NO_2) fueron monitoreadas por el equipo de detección AMPRO 2000. Las pruebas se hicieron por triplicado y se muestran en la figura 28.

En la figura 29 se aprecia el comportamiento de los fotocatalizadores en los procesos de degradación de NO, donde todas las muestras permiten la degradación del contaminante. Sin embargo, los valores obtenidos en los triplicados tienen variaciones considerables entre ellos. Lo anterior puede ser atribuido al tiempo de residencia en la cámara donde el NO está en contacto con el fotocatalizador. Para corroborar los porcentajes de degradación se realizó un análisis estadístico de la varianza (ANOVA) donde se ingresaron los datos obtenidos en 20 experimentos sin el uso de fotocatalizador (concentración inicial de NO). Los resultados se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 22. *ANOVA para la producción de NO.*

ANOVA						
Origen de las variaciones	*Suma de cuadrados*	*Grados de libertad*	*Promedio de los cuadrados*	*F*	*Probabilidad*	*Valor crítico para F*
Entre grupos	1584.2	1	1584.2	0.296986146	0.592466855	4.413873419
Dentro de los grupos	96016.6	18	5334.255556			
Total	97600.8	19				

Así mismo se realizó una prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales (tabla 23).

Tabla 23. *Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas iguales, n=20.*

	Variable 1	***Variable 2***
Media	482.5	464.7
Varianza	6932.722222	3735.788889
Observaciones	10	10
Varianza agrupada	5334.255556	
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	18	
Estadístico t	0.544964353	
P(T<=t) una cola	0.296233427	
Valor crítico de t (una cola)	1.734063607	
P(T<=t) dos colas	0.592466855	
Valor crítico de t (dos colas)	2.10092204	

El análisis anterior permitió estimar una desviación estándar (**σ**)= 71.67 y una media= 641 ppm de NO (concentración inicial) con un intervalo de ±31.41 ppm. A partir de esto se midió la degradación con respecto a los valores obtenidos anteriormente. Los datos experimentales (promedios) se aprecian en la siguiente figura (promedios) y se comparan con el precursor utilizado para la síntesis (TiO_2).

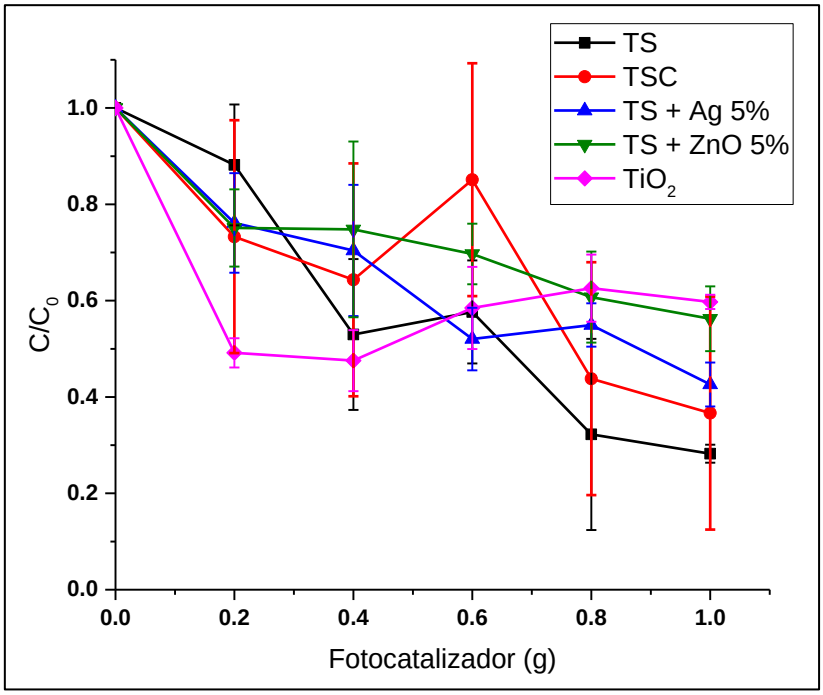

Figura 28. *Figura 26. Degradación fotocatalítica de NO desde 0.2 g a 1.0 g con aumento de 0.2 g por promedio utilizando diferentes fotocatalizadores: TS, TSC, TS + 5% Ag y TS + 5% ZnO y TiO_2.*

Los datos experimentales permiten apreciar los mayores porcentajes de degradación para los fotocatalizadores sintetizados. Inicialmente el TiO_2 presenta un porcentaje de degradación del alrededor del 50% con una carga inicial de 0.2 g, aunque, al aumentar la cantidad de fotocatalizador, la degradación permanece sin cambios. Con 0.4 g ya no se aprecia un mayor porcentaje de degradación.

El fotocatalizador sintetizado con mayor eficiencia fue el TS, con 1.0 g de material. La degradación del NO se observa de forma escalonada y es relativamente similar al de los otros fotocatalizadores utilizados. En comparación con la misma carga de catalizador, el TSC permite la degradación de un 65% de NO, mientras que el TS + 5% Ag y TS + 5% ZnO degradan un 45% y 40% de NO.

Lo anterior puede atribuirse a que superficialmente los TS, al tener estructura tubular, tienen una mayor área superficial permitiendo que los sitios activos donde los procesos fotocatalíticos sean mayores. De manera contradictoria, los análisis XPS demuestran que los materiales modificados con Ag y ZnO poseen una mayor área

relativa de V_o (sitios activos de anclaje para la degradación fotocatalítica de moléculas de NO). Sin embargo, la fuente UV usada para las pruebas de degradación es más energética. Esto se relaciona mejor con el band gap del TS por lo que es coherente decir que el band gap junto con el área superficial de la muestra tiene influencia mayor sobre el efecto fotocatalítico de los materiales sintetizados. Lo anterior puede comprobarse con un estudio BET, que determina la capacidad de absorción de las muestras, determinando el área superficial de las mismas.

3.7.2 Fotoreducción de NO

En la literatura se reportan los mecanismos de formación de N_2 y O_2 a partir de la reducción fotocatalítica de NO que ocurren en la superficie del fotocatalizador. Una de las posibles rutas se describe como sitios catalíticos que se forman donde el Ti tetraédricamente coordinado se encuentra en la superficie, esta especie ha sido reportada por Anpo *et al.,* (1997) como un sitio catalítico que propicia la descomposición de NO a N_2 y O_2 usando zeolitas modificadas con Ti. Dado que la mayoría de los iones de Ti en la superficie del fotocatalizador están coordinados 5 veces, una sola vacancia de oxígeno podría conducir a la formación de un sitio reductor.

Una explicación de lo que ocurre en estos sitios catalíticos propuesta por Wu *et al.,* (2012) describe la reducción de NO mediante fotocatálisis y se describe a continuación:

1. Los oxígenos de las moléculas de NO son capturados por las vacancias funcionando como sitios catalíticos:

$$V\ddot{o}_{(surf)} + 2e^- + NO(g) \rightarrow O_{(surf)} - N \qquad (21)$$

Donde: $V\ddot{o}_{(surf)}$ corresponde a la vacancia de oxígeno (superficial) y $O_{(surf)}$ corresponde al oxígeno capturado.

2. Dado que las moléculas de NO capturadas no tienen carga neta, las vacancias de oxígeno móviles pueden difundirse cerca de la molécula capturada y captar otra molécula de NO en un sitio vecino, alternativamente las especies $O_{(surf)}$-N pueden ser suficientemente móviles para encontrarse unas con otras y reaccionar para formar N_2:

$$2O_{(surf)} - N \rightarrow 2O_{(surf)} + N_2(g) \quad (22)$$

3. Dado que N_2 tiene una mayor estabilidad termodinámica que el NO (ΔG_f^0 (NO) = +87.6 kJ/mol), la reacción 23 será exotérmica. La energía liberada ayuda a liberar los átomos de oxígeno capturados lo cual resulta en la formación de O_2:

$$2O_{(surf)} \rightarrow 2V^x o + O_2(g) \quad (23)$$

4. Los huecos fotogenerados (h^+) pueden reoxidar las vacancias de oxígeno neutro a su estado normal de 2+

$$V^x o + 2h^+ \rightarrow V\ddot{o} \quad (24)$$

Sumando las tres reacciones anteriores (21-24) es posible generalizar el mecanismo a la siguiente ecuación:

$$2NO(g) + 4hv \xrightarrow{2V\ddot{o}} N_2(g) + O_2(g) \quad (25)$$

A continuación, se presenta un esquema representativo del mecanismo de reacción que resume los pasos anteriores.

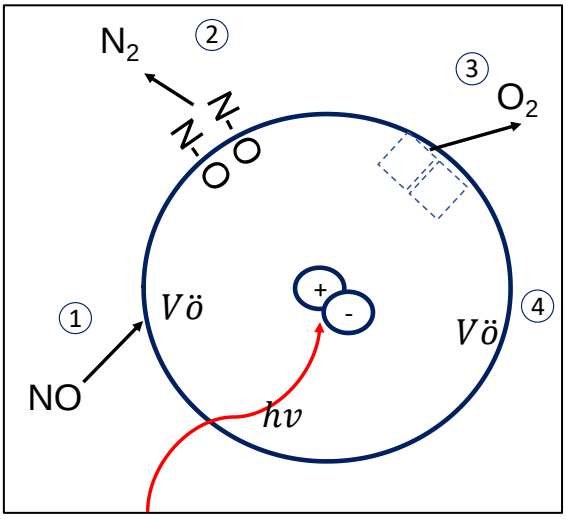

Figura 29. *Representación gráfica de la formación de N_2 y O_2 mediante procesos fotocatalíticos (Wu et al., 2012)*

CONCLUSIONES

A través del presente trabajo de investigación se determinó que los titanatos de sodio son materiales que presentan propiedades fotocatalíticas de interés para aplicaciones ambientales, como la degradación de contaminantes atmosféricos como el NO. Lo anterior se debió a que la caracterización fisicoquímica y su desempeño en la reacción de reducción fotocatalítica de NO permitió estimar esas propiedades fotocatalíticas consideradas.

La síntesis hidrotermal empleada usando Degussa P25 (TiO_2) como precursor, mediante el método hidrotermal de Kasuga modificado, usando una concentración menor de NaOH, una relación de 0.06 g de TiO_2 /ml de solución de NaOH 5M durante 48 horas a 170 ºC y lavados no ácidos, permitió obtener titanatos de sodio.

Se obtuvieron 4 fotocatalizadores: titanato de sodio (TS), titanato de sodio calcinado a 400 ºC (TSC), titanato de sodio impregnado al 5% en peso con Ag (TS + 5% Ag) y titanato de sodio impregnado al 5% en peso con ZnO (TS + 5% ZnO).

Mediante los difractogramas de rayos X y el análisis Rietveld realizado a la muestra de TS, se reveló que la síntesis generó una combinación de tri- y hexa-titanatos de titanatos de sodio.

Las micrografías obtenidas por SEM y el análisis de EDS comprobaron la formación de estructuras tubulares de alrededor de 200 nm de diámetro. La composición química elemental de las muestras obtenida muestra contenidos de Na, Ti y O, así como de Ag y Zn para las muestras que fueron modificadas con esos elementos.

El análisis por termogravimetría permitió comprobar que el tratamiento térmico a 400° C realizado a los materiales preparados propició una transformación de fases y de morfologías; de hexa- a tri-titanato de sodio, y de nanotubos a partículas.

La impregnación dada por el intercambio iónico de diferentes metales (Ag y Zn) y la posterior calcinación, permitió que los iones encontrados en la estructura de los TS fueran intercambiados por los de Na funcionando como compensadores de cargas y no formando enlaces.

La impregnación y la calcinación de los fotocatalizadores logró un corrimiento en las bandas de absorción en los espectros UV-Vis/DRS. Esto permitió comprobar el cambio en el band gap del fotocatalizador hacia energías más bajas; obteniendo un valor inicial para TS de 3.8 eV y después de la modificación un valor de 3.5 eV.

El análisis XPS demostró que la composición química elemental de las muestras en su superficie presenta los elementos: Na, Ti y O, así como Ag y Zn. Se observaron corrimientos negativos en los picos de energías de enlace altas a más bajas, dependiendo de los tratamientos térmicos e impregnación. Este análisis también permitió determinar que, para las muestras modificadas, la Ag se mantiene en estado metálico y, para el caso del zinc, se formó el óxido correspondiente.

Se construyó un reactor fotocatalítico donde se realizaron las pruebas de degradación de NO que utilizó N_2 como gas acarreador, un flujo de 280 ml/min y una fuente monocromática UV de 253 nm.

El TS obtuvo la mayor capacidad de degradación de NO con un valor del 80 % de la concentración inicial. El TSC 65% y TS + 5% Ag y TS + 5% ZnO degradan el 45% y 40% de la concentración inicial de NO respectivamente. Lo anterior puede ser atribuido a las condiciones experimentales a las que se sometieron las pruebas de fotodegradación, la fuente de luz UV utilizada (253 nm) es energéticamente más compatible con los TS por su band gap, así mismo se puede atribuir su eficiencia a su estructura, al presentar porosidades mayores (tubos) cuentan con mayor área superficial y, por consecuencia, con mayor número de sitios activos.

PERSPECTIVAS

Los resultados obtenidos demuestran que el uso de titanatos de sodio como fotocatalizadores en sistemas de degradación de contaminantes atmosféricos representa una opción economica y técnicamente viable. Además en este proyecto se detectaron áreas de oportunidad como las siguientes:

Una manera de aumentar el desempeño de los fotocatalizadores preparados es mediante la modificación de estos para que sean activos a luz de diferente longitud de onda que corresponda a su band gap, como la luz visible.

El tiempo de residencia en el reactor también es un factor clave para mejorar la degradación del contaminante, pues esta directamente relacionado con el tiempo que el fotocatalizador esta en contacto con el contaminante.

Así mismo, el sistema puede ser inyectado con diferentes gases acarreadores. Se ha reportado el uso de gases ihnertes como el Ar y He o incluso una combinación de los mismos con aire. Es importante mencionar que el uso de aire aumentaría la cantidad de oxígeno en el sistema, permitiendo la formación de otros compuestos.

Las variables experimentales aplicadas en el reactor fotocatalítico son importantes para futuras aportaciones; flujo de acarreo, sistema en batch o continuo, fuente de luz UV, área de contacto del fotocatalizador utilizado, son factores que pueden ser optimizados para propiciar mayores eficiencias de degradación de contaminantes atmosféricos.

Lo anterior concluye que los materiales basados en TS pueden ser multifuncionales y responden a la demanda de nuevas tecnologias aplicables a estudios ambientales.

BIBLIOGRAFÍA

Achour, Z., Ktari, T., Ouertani, B., Touayar, O., Bessais, B., & Brahim, J. (2007). Effect of doping level and spray time on zinc oxide thin films produced by spray pyrolysis for transparent electrodes applications. *Sensors and Actuators A Physical, 134*, 447-451.

Álvarez, P., & Vega, P. (2009). ACTITUDES AMBIENTALES Y CONDUCTAS SOSTENIBLES. IMPLICACIONES PARA LA EDUCACIÓN AMBIENTAL. *Revista de Psicodidáctica, 14*(2), 245-260. Retrieved from http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=17512724006

Anpo, M., Takeuchi, M., Ikeue, K., & Dohshi, S. (2002). Design and development of titanium oxide photocatalysts operating under visible and UV light irradiation. - The applications of metal ion-implantation techniques to semiconducting TiO 2 and Ti/zeolite catalysts. *Current Opinion in Solid State and Materials Science, 6*, 381-388.

Anpo, M., Yamashita, H., Ichihashi, Y., Zhang, S., Matsamura, Y., Souma, Y., & Tatsumi, T. (1997). Photocatalytic decomposition of NO at 275 K on titanium oxide catalysts anchored within zeolite cavities and framework. *Applied Surface Science*, 305-309.

Ao, C., & Lee, S. (2003). Enhancement effect of TiO2 immobilized on activated carbon filter for the photodegradation of pollutants at typical indoor air level. *Applied Catalysis B: Environmental, 44*, 191-205.

Aránguez Ruiz, E., Ordoñez, J. M., Serrano, J., Aragonés, N., Fernandez-Patier, R., Gandarillas, A., & Galán, I. (1999). Contaminantes Atmosféricos y su vigilancia. *Revista Española de Salud Pública, 73*(2), 123-132. Retrieved Feb 2018, from http://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1135-57271999000200003&lng=es&nrm=iso

Ballester, F. (2005, Abril). Contaminación atmosférica, cambio climático y salud. *Revista Española de Salud Pública, 79*(2), 159-175.

Barrocas, B., Nunes, C., Carvalho, M., & Monteiro, O. (2016). Titanate nanotubes sensitized with silver nanoparticles: Synthesis, characterization and in-situ pollutants photodegradation. *Applied Surface Science, 385*, 18-27.

Bavykin, D., Friedrich, J., & Walsh, F. (2006). Protonated Titanates and TiO2 Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials, 18*, 2807-2824.

Benzarouk, H., Drici, A., Mekhnache, M., Amara, A., Guerioune, M., Bernede, J., & Bendjffal, H. (2012). Effect of different dopant elements (Al, Mg and Ni) on microstructural, optical and electrochemical propertiesof ZnO thin films deposited by spray pyrolysis (SP). *Superlattices and Microstructures, 52*, 594-604.

Bowering, N., Walker, G., & Harrison, P. (2006). Photocatalytic decomposition and reduction reactions of nitric oxide over Degussa P25. *Applied Catalysis B: Environmental*, 208-216.

Brown, P. (2009). *Contaminación Global.* (P. Manzano, Trans.) Malaga: EDICIONES MORATA. Retrieved from Cooperación en Red Euro Americana para el Desarrollo Sostenible.

Chiaradia, M., Gulson, B., James, M., Jameson, W., & Johnson, D. (1997). Identification of secondary lead sources in the air of an urban environment. *Atmospheric Environment, 31*(21), 3511-3521.

Cho, S., Gyawali, G., Adhikari, R., Kim, T., & Lee, S. (2014). Microwave assisted hydrothermal synthesis and characterization of ZnO-TNT composites. *Materials Chemistry and Physics, 145*, 297-303.

Clearfield, A., & Letho, J. (1988). Preparation, structure, and ion-exchange properties of Na4Ti9O20 XH2O. *Journal of Solid State Chemistry*(41).

Coelho, D., Oliveira, A., Filho, J., Oliveira, A., Lucredio, A., Assaf, E., & Rodríguez C., E. (2016). Effect of the active metal on the catalytic activity of the titanate nanotubes for dry reforming of methane. *Chemical Engineering Journal*, 438-453.

Crutzen, P. J. (1970, Abril). The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content. *Quarterly Journal Of The Royal Meteorogical Society, 96*, 320-325.

Devahasdin, S., Fan Jr., C., Li, K., & Chen, D. (2003). TiO2 photocatalytic oxidation of nitric oxide: transient behavior and reaction kinetics. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 156*, 161-170.

DOF 31-10-2014. (n.d.). REGLAMENTO DE LA LEY GENERAL DEL EQUILIBRIO ECOLÓGICO Y LA PROTECCIÓN AL AMBIENTE EN MATERIA DE PREVENCIÓN Y CONTROL DE LA CONTAMINACIÓN DE LA ATMÓSFERA. Ciudad de México, México. Retrieved from www.dof.gob.mx

Doong, R., Tsai, C., & Liao, C. (2012). Coupled removal of bisphenol A and copper ion by titanate nanotubes fabricated at different calcination temperatures. *Separation and Purification Technology, 91*, 81-88.

Duan, Y. (2016). Plasmonic Ag-TiO2 − x nanocomposites for the photocatalytic removal of NO under visible light with high selectivity: The role of oxygen vacancies. *Applied Catalysis B: Environmental*, 67-77.

Duan, Y., Zhang, M., Wang, L., Wang, F., Yang, L., Li, X., & Wang, C. (2017). Plasmonic Ag-TiO2-x nanocoposites for the photocatalitic removal of NO under visible light witn high selectivity: The role of the oxygen vacancies. *Applied Catalysis B: Environmental, 204*, 67-77.

Envitech. (2016). *Condorchem Envitech, Ingeniería Ambiental, Tratamiento de aguas residuales, efluentes y aire al servicio del medio ambiente*. Retrieved

from http://blog.condorchem.com/tratamiento-para-la-eliminacion-o-reduccion-de-nox-o

Fenimore, C. (1971). Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames, . *Thirteenth Symposium (International) on Combustion*, 373-380.

Galán Madruga, D., & Fernández Patier, R. (2006). Implicación de los NOx en la química atmosférica. *Revista Electrónic@ de Medio Ambiente, 2*, 90-103.

Gao, X., Zheng, Z., Zhu, H., Pan, G., Bao, J., Wu, F., & Song, D. (2004). Rotor-like ZnO by epitaxial growth under hydrothermal conditions. *Chemical Communications, 12*, 1428-1429.

Garcés Giraldo, L., Mejía Franco, E., & Santmaría Arango, J. (2004). La fotocatálisis como alternativa para el tratamiento. *Revista Lasallista de Investigación, 1*(1), 83-92.

Ge, J., Zhang, Y., Heo, Y.-J., & Park, S.-J. (2019). Advanced Design and Synthesis of Composite Photocatalyst for the Remediation of Wastewater: A Review. *Catalysts, 9*(122), 1-32.

Gobierno de la Ciudad de México. (2017, Diciembre). *Sistema de Monitoreo Atmosférico de la Ciudad de México, Contaminación y tu Ciudad-Óxidos de Nitrógeno*. Retrieved from http://www.aire.cdmx.gob.mx/default.php?opc=%27Y6BhnmKkZA==%27

Gobierno del Estado de Querétaro. (2015). *Inventario de Emisiones Criterio del Estado de Querétaro.* Resumen Ejecutivo, Secretaría de Desarrollo Sustentable, Querétaro.

Godelier, V. (1974). *Antropología y Biología. Hacia una nueva cooperación.* Barcelona: Anagrama.

Grätzel , M., Thampi, K., & Ruterana, P. (1990). Low-temperature thermal and photoactivation of TiO2-supported Ru, Rh, and Cu catalysts for CO2 NO reaction. *Journal of Catalysis, 126*, 572-590.

Guayaquil Sosa, J., Serrano Rosales, B., Valadés Pelayo, P., & de Lasa, H. (2017). Photocatalytic hydrogen production using mesoporous TiO2 doped with Pt. *Applied Catalysis B: Environmental, 211*, 337-348.

Hashimoto, K., Irie, H., & Fujishima, A. (2005). TiO2 Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics, 44*(12), 8269-8285.

Hernández Hipólito, P., García Castillejos, M., Martínez Klimova, E., Juárez Flores, N., Gómez Cortés, A., & Klimova, T. (2013). Biodiesel production with nanotubular sodium titanate as a catalyst. *Catalysis Today, 4*(11), 220-222.

Hernández Ramírez, A., & Medina Ramírez, I. (2015). *Photocatalytic Semiconductors.* Springer International Publishing Switzerland . doi:10.1007/978-3-319-10999-2

Hobbs, D. (2011). Properties and Uses of Sodium Titanates and Peroxotitanates. *Journal of the South Carolina Academy of Science, 9*(1), 20-24.

Hoekman, S., & Robbins, C. (2012). Review of the effects of biodiesel on NOx emissions. (ELSEVIER, Ed.) *Fuel Processing Technology*(96), 237-249. doi:10.1016/j.fuproc.2011.12.036

Hossain, M., Elias, M., Sarker, D., Diba, Z., & Azad, M. (2018). Synthesis of Fe-or Ag-doped TiO2-MWCNT nanocomposite thin films and their visible-light induced catalysis of dye degradation and antibacterial activity. *Chemical Intermediates, 44*, 2667-2683.

Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático y Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2015). *Primer Informe Bienal de Actualización ante la convención de Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático.* México: INECC/SEMARNAT.

Instituto Valenciano de la Edificación. (n.d.). Calidad del Aire, Amoniaco (NH3). *Medio Electrónico*. Valencia, España. Retrieved from http://aire.five.es/129#--fuentes

Intergovernmental Panel on Climate Change. (2007). *IPCC Fourth Assessment Report, Anex II.*

Jacobsson, T., & Edvinsson, T. (2012). Photoelectrochemical Determination of the Absolute Band Edge Positions as a Function of Particle Size for ZnO Quantum Dots. (A. C. Society, Ed.) *The Journal of Physical Chemistry C, 116*(29), 15692-15701. doi:10.1021/jp302220w

Jaiswal, R., Bharambe, J., Patel, N., Dashora , A., Kothari, D., & Miotello, A. (2015). Cooper and nitrogen co-doped TiO2 photocatalyst with enhaced optical absortion and catalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental, 168*, 333-341.

Jiang, F., Zheng, S., An, L., & Chen, H. (2012). Effect of calcination temperature on the adsorption and photocatalytic activity of hydrothermally synthesized TiO2 nanotubes. *Applied Surface Science*, 7188-7194.

Jin, C., Dai, Y., Wei, W., Ma, X., Li, M., & Huang, B. (2017). Effects of single metal atom (Pt, Pd, Rh and Ru) adsorption on the photocatalytic properties of anatase TiO2. *Applied Surface Science, 426*, 639-646.

Kampa, M., & Castanas, E. (2008). Human health effects of air pollution. *Environmental Pollution*, 362-367.

Kasuga, T., Hiramatsu, M., & Hoson, A. (1998). Formation of TItanium Oxide Nanotube. *Langmuir, 14*, 3160-3163.

Katzung, B., Masters, S., & Trevor, A. (2010). *Farmacología básica y clínica* (11a Edición ed.). McGraw-Hill.

Kenens, B. (2015). *CONTROL OF NOBLE METAL PHOTODEPOSITION ON TIO2 FOR EFFICIENT PHOTOCATALYSIS.* Leuven: KU Leuven.

Khan, H., Rigamonti, M., & Boffito, D. (2019). Enhanced photocatalytic activity of Pt-TiO2/WO3hybrid material withenergy storage ability. *Applied Catalysis B: Environmental, 252*, 77-85.

Kiatkittipong, K., Scott, J., & Amal, R. (2011). Hydrothermally Synthesized Titanate Nanostructures: Impact of Heat Treatment on Particle Characteristics and Photocatalytic Properties. *Applied Materials & Interfaces, 3*, 3988–3996.

Komazaki, Y., Shimizu, H., & Takana, S. (1999). A new measurement method for nitrogen oxides in the air using an annular diffusion scrubber coated with titanium dioxide. *Atmospheric Environment, 33*, 4363-4371.

Kurra, S., Venkataswamy, P., Ravi, G., Jaganmohan Reddy, B., & Vithal, M. (2019). Enhancement of Photocatalytic Activity of Sodium Bismuth Titanate by Doping with Copper, Silver, and Tin Ions. *Journal of Inorganic and General Chemistry*.

Kuvarega, A., & Mamba, B. (2017). TiO2- based photocatalysis: Toward visible light-responsive photocatalysts through doping and fabrication of carbon-based nanocomposites. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 42*(4), 295-346.

Lasek, J., Yu, Y.-H., & Wu, J. (2013). Removal of NOx by photocatalytic processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 29-52.

Lavorato, C., Argurio, P., Mastropietro, T., Pirri, G., Poerio, T., & Molinari, R. (2017). Pd/TiO2 doped faujaiste photocatalyst for acetophenone transfer hydrogenattion in a photocatalytic membrane reactor. *Journal of Catalysis, 353*, 152-161.

Lee, C.-K., Wang, C.-C., Lyu, M.-D., Juang, L.-C., Liu, S.-S., & Hung, S.-H. (2007). Effects of sodium content and calcination temperature on the morphology, structure and photocatalytic activity of nanotubular titanates. *Journal of Colloid and Interface Science, 316*, 562-569.

Lee, H., Park, H., Cho, S., Nam, K., & Bard, A. (2017). Direct photoelectrochemical characterization of photocatalytic H,N doped TiO2 powder suspensions. *Journal of Electroanalytical Chemistry, 819*, 38-45.

Liang, Q., Liu, X., Zeng, G., Liu, Z., Tang, L., Shao, B., . . . Gong, S. (2019). Surfactant-assisted synthesis of photocatalysts: Mechanism, synthesis, recent advances and environmental application. *Chemical Engineering Journal, 372*, 429-451.

Lin, J., Liu, X., Zhu, S., Liu, Y., & Chen, X. (2015). Anatase TiO(2) nanotube powder film with high crystallinity for enhanced photocatalytic performance. *Nanoscale Research Letters, 10*, 110.

Linsebigler, A., Lu, G., & Yates, J. (1995). Photocatalysis on TiO2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews, 95*(3), 735-758. doi:10.1021/cr00035a013

Lippmann, M. (1989). HEALTH EFFECTS OF OZONE A Critical Review. *JAPCA, 39*(5), 672-695. doi:10.1080/08940630.1989.10466554

Manahan, S. E. (2007). *Introducción a la Química Ambiental* (Primera Edición ed.). Editorial Reverté S.A.

Mansoob Khan, M., Farooq Adil, S., & Al-Mayouf, A. (2015). Metal Oxides as photocatalyst. *Journal of Saudi Chemical Society, 19*, 462-464.

Marchelek, M., Bajorowicz, B., Mazierski, P., Cybula, A., & Klimczuk, T. (2014). KTaO3-based nanocomposites for air treatment. *Catalysis Today, 252*, 47-53.

Marciniuk, L., Hammer, P., Pastore, H., Schuchardt, U., & Cardoso, D. (2014). Sodium titanate as basic catalyst in transesterification reactions. *Fuel, 118*, 48-54.

Marqués, F. (2015, Septiembre 28). Óxidos de nitrógeno, en la lista negra de la OMS desde 2012. Madrid, España: La Vanguardia.

McMichael, A. J., Woodruff, R. E., & Hales, S. (2006, Marzo 11). Climate change and human health: present and future risks. *Lancet, 367*, 859-869. doi:DOI:10.1016/S0140-6736(06) 68079-3

Mendoza Sánchez, J. F., López Domínguez, M., González Moreno, J., & Tellez Gutierrez, R. (2010). *Inventario de emisiones en carreteras federales en el estado de Querétaro.* Secretaría de Comunicaciones y Transportes. Sanfandila, Pedro Escobedo, Qro: Instituto Mexicano del Transporte.

Miller, J., & Bowman, C. (1989). Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, 287-338.

Ministerio de Agricultura y Pesca, Alimentación y Medio Ambiente. (2016). Calidad y evaluación ambiental, Partículas en suspensión. Madrid, España.

Momma, J., & Baloyi, J. (2018). Modified Titanium Dioxide for Photocatalytic Applications. In S. B. Khan, *Photocatalysis Applications and Attributes.* Intechopen.

Morgan, D., Zhu, H.-Y., Frost, R., & Waclawik, E. (2008). Determination of Morphological Phase Diagram of Titania/Titanate Nanostructures from Alkaline Hydrothermal Treatment of Degussa P25. *Chemistry of Materials, 20*(12), 3800-3802.

Mueller, C., Boehman, A., & Martin, G. (2009). An experimental investigation of the origin of increased NOx emissions when fueling a fuel-duty compression-ignition engine with soy biodiesel. *SAE International*, 1-28.

Muniyappan, S., Solaiyammal, T., Sudhakar, K., Karthigeyan, A., & Murugakoothan, P. (2017). Conventional hydrothermal synthesis of titanate nanotubes: Systematic discussions on structural, optical, thermal and morphological properties. *Modern Electronic Materials, 3*, 174-178.

Nguyen, N., & Bai, H. (2015). Effect of washing pH on the properties of titanate nanotubes and its activity for photocatalytic oxidation of NO and NO2. *Applied Surface Science, 355*, 672-680.

Nur Ruzaina, A., Lingeswarran, M., Farook, A., Anwar, I., Eng, P., & Lee, H. (2019). Detailed photocatalytic study of alkaline titanates and its application for thedegradation of methylene blue (MB) under solar irradiation. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry, 375*, 219-230.

Orozco Cuautle, F. (2012). Electrónica y Servicios: Equipos de tecnología básica en audio y video. (169).

Palash, S., Kalam, M., & Masjuki, B. (2013). Impacts of biodiesel combustion on NOx emissions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 23*, 473-490.

Parvarinezhad, S., Salehi, M., & Khademinia, S. (2019). Solid state synthesis of MgAl2O4 nanomaterials and solar light-induced photocatalytic removal of Malachite Green. *International Journal of Nano Dimension, 10*, 89-104.

Patz, J., Holloway, T., Campbell-Lendrum, D., & Foley, J. (2005, Diciembre). Impact of regional climate change on human health. *Nature, 438*, 310-317. doi:10.1038/nature04188

Paz, Y. (2010). Application of TiO2photocatalysis for air treatment: Patents' overview. *Applied Catalysis B: Environmental, 99*, 448-460.

Pelizzetti, E., & Minero, C. (1994). Metal Oxides as Photocatalysts for Environmental Detoxification. *Comments on Inorganic Chemistry*, 297-337.

Podporska-Carroll, J., Panaietescu, E., Quilty, B., Wang, L., Menon, L., & Pillai, S. (2015). Antimicrobial properties of highly efficient photocatalytic TiO2 nanotubes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 70-75.

Reddy Police, A., Vattikuti, P., Baik, Y.-J., & Byon, C. (2019). Eco-friendly, hydrogen fluoride-free, morphology-oriented synthesis of TiO2 with exposed (001) facets. *Ceramics International, 45*, 2178-2184.

Ren, Y., & Li, X. (2011). Numerical simulation of the soot and NOx formations in a biodiesel-fuelled engine. *SAE Technical Paper*, 13.

Reyes Torres, P. J. (1999, Noviembre). Combustibles Fósiles y Contaminación. *Revista de la Facultad de Ingeniería*, 87-92. Retrieved from http://www.umng.edu.co/documents/63968/74798/8n1art9.pdf

Rosseler, O., Sleiman, M., Montesinos, V., Shavorskiy, A., Keller, V., Keller, N., . . . Destaillats, H. (2013). Chemistry of NOx on TiO2 surfaces studied by ambient pressure XPS: products, effect of UV irradiation, water, and coadsorbed K+. *The Journal of Physical Chemistry Letters, 4*, 536-541.

Sánchez Montero, J., & Alcántara León, A. (2007). IX. Compuestos órganicos volátiles en el medio ambiente. *Monografía*, 371-401. Madrid, España: Real Academia Nacional de Farmacia.

Saponjic, Z., Dimitrijevic, N., Tiede, D., Goshe, A., Zuo, X., Chen, L., . . . Rajh, T. (2005). Shaping Nanometer-Scale Architecture Through Surface Chemistry. *Advanced Materials*, 2005.

Seo, S.-S., Kim, H., & Lee, J.-K. (2005). Hydrothermal synthesis of Na2Ti6O13 and TiO2 whiskers. *Journal of Crystal Growth, 275*, 2371-2376.

Serpone, N., & Pelizzetti, E. (1989). Photocatalysis-Fundamentals and Applications. *Inorganica Chimia Acta, 177*(145), 650.

Serway, R., & Jewett. (2014). *Physics for Scientists and Engineers* (9th ed.). Cengage Learning.

Shelimov, B., Tolkachev, N., & Tkachenko, O. (2008). Enhancement effect of TiO2 dispersion over alumina on the photocatalytic removal of NOx admixtures from O2–N2 flow. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 195*, 81-88.

Shelimov, B., Tolkachev, N., Baeva, G., Stakheev, A., & Kazansky, V. (2011). Photocatalytic purification of indoor air from nitrogen oxide contaminants on modified TiO2-based catalysts. *Catalysis Today*(176), 3-6.

Smith, J. M. (1991). *Ingeniería de la Cinética Química* (Tercera ed.). (A. Eroles Gómez, Trans.) Compañía Editorial Continental S. A. de C. V.

Summerlin, L. R., Borgford, C. L., & Ealy, J. B. (1987). *Chemical Demonstrations: A Sourcebook for Teachers* (Vol. 2). Washington D.C.: American Chemical Society.

Sun, C., Liab, H., & Chen, L. (2012). Nanostructured ceria-based materials: synthesis, properties, and aplications. *Energy &Environmental Science, 5*, 8475-8505.

Sundblad, B.-M., Larsson, B.-M., Acevedo, F., Ernstgård, L., Johanson, G., Larsson, K., & Palmberg, L. (2004). Acute respiratory effects of exposure to ammonia on healthy persons. *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health, 30*(4), 313-321.

Tang, H., Zhang, D., Tang, G., Ji, X., Li, C., & Yan , X. (2014). Low temperature synthesis and photocatalytic properties of mesoporous TiO2 nanospheres. *Journal of Alloys and Compounds, 591*, 52-57.

Tang, Y., Wee, P., Lai, Y., Wang, X., Gong, D., Kanhere, P., . . . Chen, Z. (2012). Hierarchical TiO2 Nanoflakes and Nanoparticles Hybrid Structure for Improved Photocatalytic Activity. *The Journal of Physical Chemistry, 116*, 2772−2780.

Toma, F., Bertrand, G., Klein, D., & Coddet, C. (2004). Photocatalytic removal of nitrogen oxides via titanium dioxide. *Environmental Chemistry, 2*, 117-121.

Torres Martínez, L., Juárez Ramírez, I., & del Angel Sánchez, K. (2008). Rietveld refinement of sol-gel Na2Ti6O13 and its photocatalytic performance on the

degradation of methylene blue. *Journal of Sol-Gel Science and Technology, 47*, 158-164.

Trapalis, A., Todorova, N., Giannakopoulou, T., Boukos, N., & Speliotis, T. (2016). TiO2/graphene composite photocatalysts for NOx removal: A comparison of surfactant-stabilized graphene and reduced graphene oxide. *Applied Catalysis B: Environmental, 180*, 637-647.

United Nations Environment Programme (UNEP). (2016). *A Snapshot of the World's Water Quality: Towards a global assessment.* Nairobi, Kenya.

Vattikuti, P., Kumar Reddy, P., & Nagayothi Jaesool, P. (2018). Hydrothermally synthesized Na2Ti3O7 nanotube-V2O5 heterostructures with improved photocatalytic degradation and hydrogen evolution - Its photocorrosion suppression. *Journals of Alloys and Compounds, 740*.

Wang, L. S., Xiao, M. W., Huang, X. J., & Wu, Y. D. (2009). Synthesis, characterization, and photocatalytic activities of titanate nanotubes surface-decorated by zinc oxide nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials, 161*, 49-54.

Wong, C., Tan, Y., & Mohamed, A. (2011). A review on the formation of titania nanotube photocatalysts by hydrothermal treatment. *Journal of Environmental Management, 92*, 1669-1680.

Wu, C., Qiao, X., Chen, J., & Wang, H. (2006). A novel chemical route to prepare ZnO nanoparticles. *Materials Letters, 60*(15), 1828-1832.

Wu, J., & Cheng, Y. (2006). In situ FTIR study of photocatalytic NO reaction on photocatalysts under UV irradiation. *Journal of Catalysis, 237*, 393-404.

Wu, Q., & Van de Krol, R. (2012). Selective Photoreduction of Nitric Oxide to Nitrogen by Nanostructured TiO2 Photocatalysts: Role of Oxygen Vacancies and Iron Dopant. *Journal of the American Chemical Society*(132), 9369−9375.

Xiaobo, C., Chen, S., Guo, L., & Mao, S. (2010). Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation. *Chemical Reviews*, 6503–6570. doi:10.1021/cr1001645

Yadav, A., Nehra, S., & Patidar, D. (2019). Photocatalytic Performance of ZnSe-rGO Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Composition Dependence. *American Scientific Publishers, 19*(8), 5256-5263.

Yu, J., Yu, H., Cheng, B., & Trapalis, C. (2006). Effects of calcination temperature on the microstructures and photocatalytic activity of titanate nanotubes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 249*, 135-142.

Zeldovich, Y., Sadonikov, P., & D. A., F.-K. (1947). Oxidation of nitrogen in combustion. Acad. Sci. USSR. Inst. Chem. Phys., Moscow–Leningrad..

Zeldovich, Y., Sadonikov, P., & Frank-Kamenetskii, D. (1947). *Oxidation of nitrogen in combustion.* (M. Shelef, Trans.) Moscow-Leningrad: Russian Academy of Sciences, NN Semenov Institute of Chemical Physics.

Zhang, J., Ayusawa, T., Minagawa, M., Kinugawa, K., Yamashita, H., Masaya, m., & Anpo, M. (2001). Investigations of TiO2 photocatalysts for the decomposition of NO in the flow system: the role of pretreatment and reaction conditions in the photocatalytic efficiency. *Journal of Catalysis, 198*, 1-8.

Zhang, J., Ayusawa, T., Minagawa, M., Kinugawa, K., Yamashita, H., Matsuoka, M., & Anpo, M. (2001). Investigations of TiO2 Photocatalysts for the Decomposition of NO in the Flow System: The Role of Pretreatment and Reaction Conditions in the Photocatalytic Efficiency. *Journal of Catalysis, 198*, 1-8.

Zhang, J., Hu, Y., Matsuoka, M., Yamashita , H., Minagawa, M., Hidaka, H., & Anpo, M. (2001). Relationship between the local structures of titanium oxide photocatalysts and their reactivities in the decomposition of NO. *The Journal of Physical Chemistry B, 105*, 8395-8398.

Zhang, J., Minagawa, M., Ayusawa, T., Natarajan, S., Yamashita, H., & Matsuoka, M. (2000). In situ investigation of the photocatalytic decomposition of NO on the Ti− HMS under flow and closed reaction systems. *Journal of Physical Chemistry B, 104*, 11501-11505.

Zhang, Y., Han, C., Zhang, G., Dionysiou, D., & Nadagouda, M. (2015). PEG-assisted synthesis of crystal TiO2 nanowires with high specific surface area for enhanced photocatalytic degradation of atrazine. *Chemical Engineering Journal*, 170-179.

Zhang, Y., Hou, H., Yang, X., Chen, J., Jing, M., Wu, Z., . . . Ji, X. (2016). Sodium titanate cuboid as advanced anode material for sodium ion batteries. *Journal of Power Sources, 306*, 200-208.

Zhao, Q., Wang, M., Yang, H., Shi, D., & Wang, Y. (2018). Preparation, characterization and the anti-microbial properties of metal ion-doped TiO2 nano-powders. *Ceramics International, 44*(5), 5145-5154.

Zheng, Z., Huang, B., Qin, X., Zhang, X., & Dai, Y. (2011). Facile synthesus of SrTiO3 hollow microspheres built as assembly of nanocubes and their associated photocatalytic activity. *Journal of Colloid and Interface Science, 358*, 68-72.

Zou, Z., Zhou, Z., Wang, H., & Yang, Z. (2017). Effect of Au clustering on ferromagnetism in Au doped TiO2 films: Theory and experiments investigation. *Journal of Physics and Chemistry of Solids., 100*, 71-77.

PRESENTACIÓN EN CONGRESOS

AMIDIQ

Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C.

La Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química (AMIDIQ)

Otorga el presente

RECONOCIMIENTO

a:

Fabricio Espejel Ayala, Marco Antonio Cueto Bastida, Luis Fernando Flores Moreno

Por la presentación del trabajo:

SÍNTESIS DE TITANATO DE SODIO PARA LA ELIMINACIÓN DE UN COLORANTE PRESENTE EN AGUA

ID: 440

Dr. Miguel Ángel Morales Cabrera
PRESIDENTE DEL AMIDIQ Y DEL COMITÉ ORGANIZADOR

Dr. Tomás Viveros García
PRESIDENTE DEL COMITÉ TÉCNICO

Huatulco, Oaxaca, México 7 al 10 de Mayo de 2019

Anexos

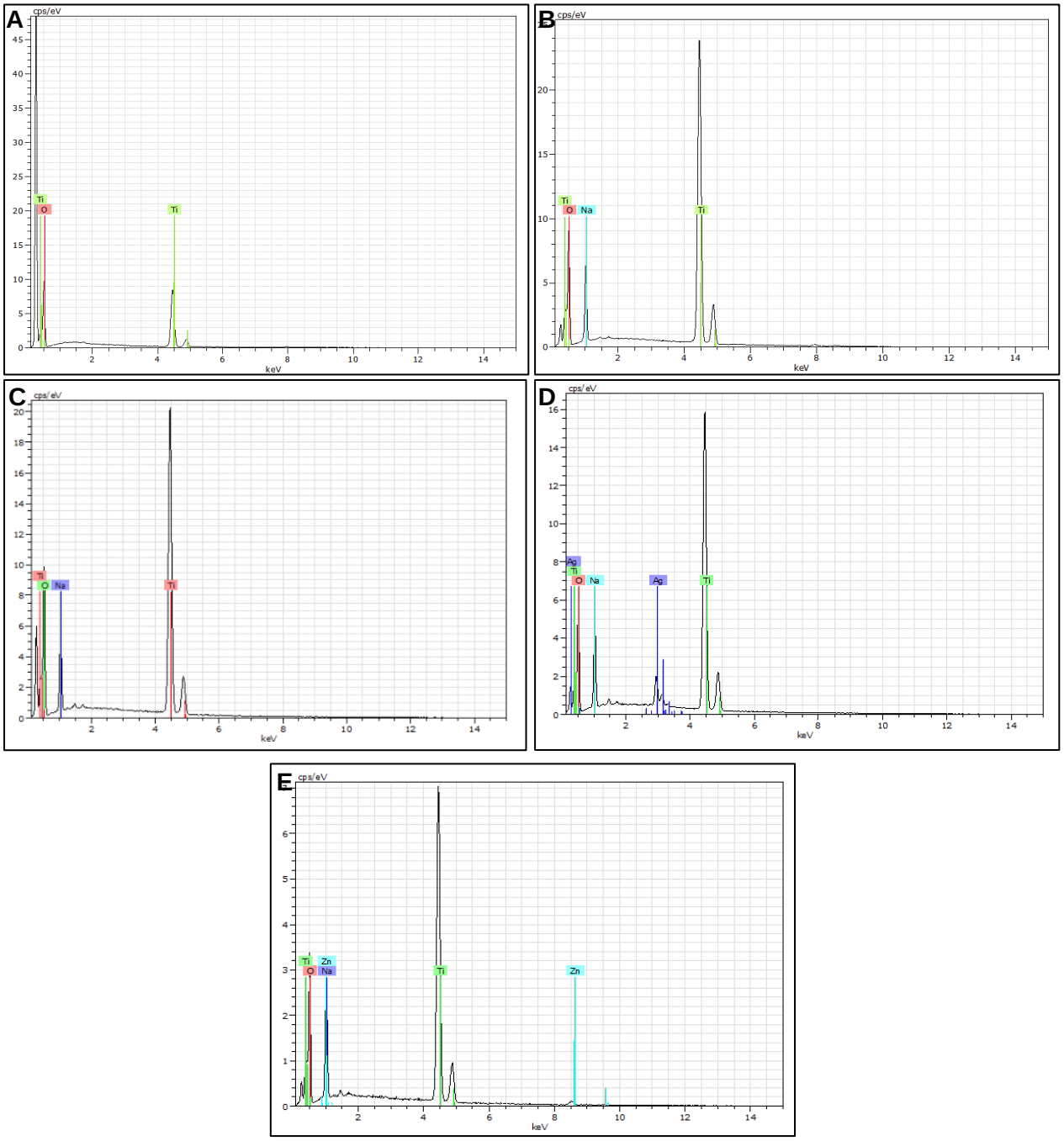

Figura 30. *Espectro EDS de las muestras para A= TiO_2, B= TS, C= TSC, D=TS + Ag 5%, E=TS + ZnO 5%.*

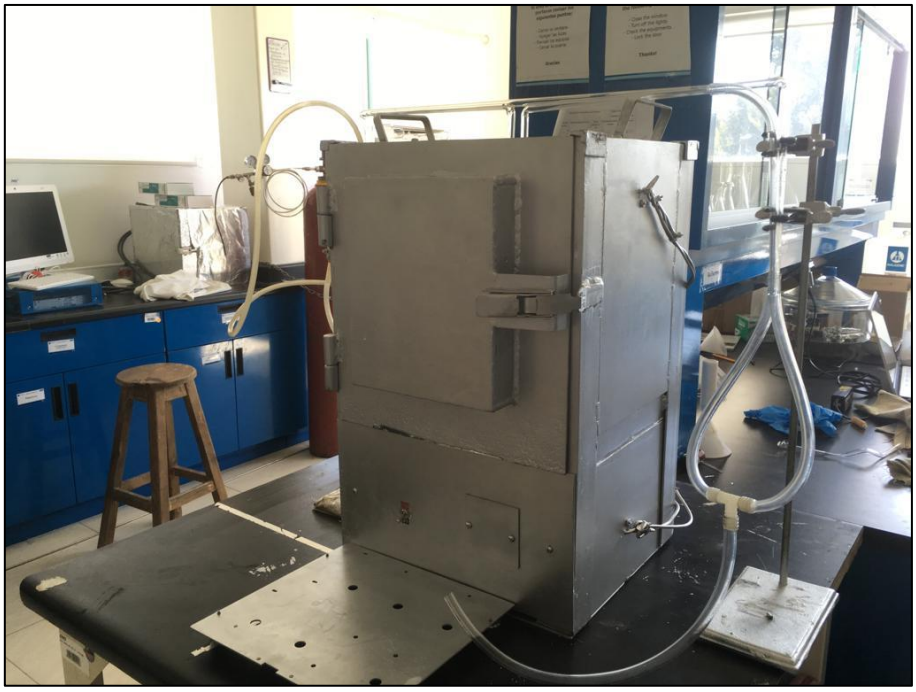

Figura 31. *Prototipo de fotoreactor construido para pruebas de degradación fotocatalítica de contaminantes atmosféricos.*

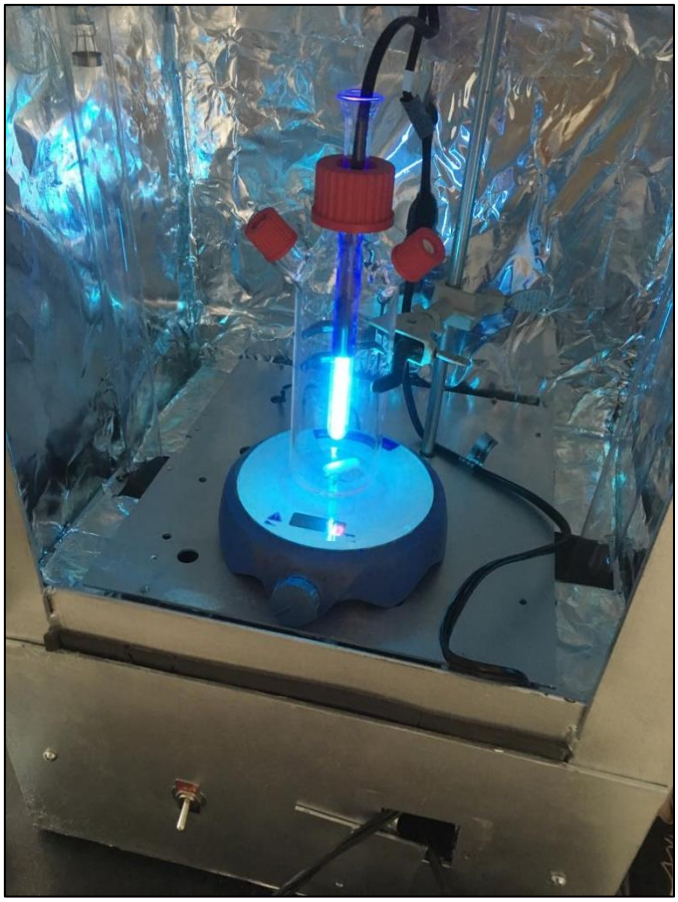

Figura 32. *Cámara de pruebas de fotocatalizador con lámpara de 253 nm.*

Figura 33. *Analizador de gases AMPRO 2000, usado para medir la concentración de NO.*