

Portada Externa de Tesis

Estudio de las propiedades físicas del
Concreto modificado con TiO_2 para la
obtención
de superficies fotocatalíticas

Autor: Martín Hernández Rodríguez

2015



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería



Nombre de la tesis:
ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE
CONCRETO MODIFICADO CON TiO_2 PARA LA
OBTENCIÓN DE SUPERFICIES FOTOCATALÍTICAS

Tesis
Que como parte de los requisitos para obtener el grado de

INGENIERO CIVIL

Presenta:

Martín Hernández Rodríguez



Portada Interna de Tesis

Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE CONCRETO MODIFICADO CON TiO_2 PARA LA
OBTENCIÓN DE SUPERFICIES FOTOCATALÍTICAS

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de:

INGENIERO CIVIL

Presenta:

Martín Hernández Rodríguez

Dirigido por:

Dra. Karen Esquivel Escalante

Centro Universitario
Querétaro, Qro.
Mayo 2015
México

RESUMEN

En la actualidad, el medio ambiente sufre una serie de alteraciones graves, incluyendo cambios en la composición química del aire que respiramos, lo cual se convierte en un problema, y a su vez en un campo de oportunidad para la aplicación de tecnología con el fin de desarrollar nuevos materiales para la construcción con la capacidad de revertir el proceso de contaminación causado por las actividades humanas, por lo tanto el propósito de la investigación es crear un material que sea capaz de abatir los contaminantes a través de reacciones de oxidación avanzada por fotocatalisis, mediante la cual es posible transformar sustancias nocivas del medio ambiente en otras totalmente inocuas, además de darle la propiedad al material de auto-limpieza. El trabajo consiste en la elaboración de cilindros de concreto basado en el método del Instituto Americano del Concreto (ACI) modificado con nanopartículas de Dióxido de Titanio (TiO_2) y dióxido de titanio dopado con Hierro (Fe/TiO_2) en proporciones de 1% y 0.1% en peso. Los cilindros de concreto fueron hechos en moldes de 5 cm de diámetro y 10 cm de altura y se ensayaron para determinar la compresión simple a 7, 14 y 28 días de curado, también se llevaron a cabo pruebas de difracciones de rayos X para comprobar la migración de nanopartículas de TiO_2 y Fe/TiO_2 a la superficie de la muestra. Se comparó la resistencia de los cilindros fotocatalíticos con cilindros tradicionales midiendo así la influencia en la resistencia a la compresión por la adición de nanopartículas de TiO_2 y Fe/TiO_2 . Basándose en los resultados obtenidos, se puede decir que el agente fotocatalítico tiene una influencia directa a la baja sobre la resistencia a la compresión simple, teniendo en cuenta una mejor opción para el caso en específico la proporción de 1% de TiO_2 en peso, ya que tiene la reducción mínima en la resistencia, además de que se comprobó por difracción de rayos X (XRD) que existe migración de las nanopartículas a la superficie del cilindro, es decir que el TiO_2 y el Fe/TiO_2 pueden estar expuestos al sol y por lo tanto se asegura que se lleve a cabo el proceso de fotocatalisis. El resultado de la prueba de espectrofotometría de Ultravioleta-Visible (UV-Vis), muestra que el concreto modificado es completamente auto-limpiable cuando se expone a la radiación solar.

Palabras claves: Concreto, fotocatalisis, TiO₂, Auto limpiante, Difracción de rayos X

Abstract

Currently, the environment undergoes a series of alterations, including changes in the chemical composition of the air that we breath, thus becomes indispensable research in new materials for building, in order to develop the ability to reverse the process of contamination from human activities, referring specific to air pollution. Therefore the purpose of the research is to create a new material that is able to attack the pollutants through advanced oxidation reactions by photocatalysis, which it is possible to transform harmful substances from the environment into other totally innocuous and to have properties of self-cleaning.

The work consist of the elaboration of common concrete based on ACI's method, and elaboration of modified concrete with nanoparticles of TiO₂ and Fe/TiO₂ in proportions of 1% and 0.1% w/w. The concrete cylinders were made in molds of 5 diameter, and 10 cm of height, and were tested for simple compression at 7, 14 and 28 days of curing. X-ray diffractions tests were also carried out to verify the chemical components and the migration of nanoparticles of TiO₂ and Fe/TiO₂ on the surface of the specimen.

The strength of concrete cylinders common was compared with the photocatalytic concrete cylinders to verify the influence on the compression strength by the addition of TiO₂ and Fe/TiO₂ nanoparticles. Based on the results obtained it can be said that the photocatalytic agent has a direct negative influence on the resistance to simple compression, considering a better option the proportion 1% of TiO₂ by weight because it has minimum reduction of resistance, there is also migration of nanoparticles at the surface evidenced by XRD and the result of spectrophotometry test shows that the concrete is completely self-cleaning when is exposed to solar radiation.

Key Words: Concrete, photocatalysis, TiO₂, Self-cleaning, X-ray diffraction

A mis padres Rosa y Martín

Por todo su apoyo en mi formación personal y profesional

AGRADECIMIENTOS

A la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Querétaro por todo el apoyo brindado en el trabajo de investigación, al laboratorio de mecánica de suelos de la Facultad de Ingeniería por las facilidades brindadas para la realización de las pruebas, al laboratorio de ciencias ambientales por el apoyo, así como a la Dra. Karen Esquivel Escalante por la asesoría y dirección del proyecto.

INDICE

	Página
Resumen.....	i
Abstract.....	ii
Dedicatorias.....	iii
Agradecimientos.....	iv
Índice.....	v
Índice de cuadros.....	vii
Índice de figuras.....	viii
CAPITULO I. INTRODUCCION.....	1
CAPITULO II. REVISION DE LITERATURA.....	2
2.1. Introducción a la nanotecnología.....	2
2.2. Fotocatálisis y Material Semiconductor.....	2
2.3. Actividad Fotocatalítica del Dióxido de Titanio (TiO ₂).....	4
2.4. Fotocatálisis.....	6
2.5. Justificación.....	8
CAPITULO III. OBJETIVOS E HIPÓTESIS.....	10
3.1. Objetivo general.....	10
3.2. Objetivos Particulares.....	10
3.3. Hipótesis.....	10
CAPITULO IV. METODOLOGÍA.....	11
4.1. Propiedades Físicas del agregado fino.....	11
4.1.1. Agregados.....	11
4.1.2. Contenido de Humedad y Absorción en Arena.....	11
4.1.3. Densidad en Arena.....	12
4.1.4. Pesos Volumétricos en Arena.....	17
4.1.5. Granulometría en Arena.....	18
4.2. Propiedades Físicas de la Grava.....	19
4.2.1. Contenido de Humedad y Absorción en Grava.....	19
4.2.2. Densidad de la grava.....	20
4.2.3. Pesos Volumétricos en Grava.....	21
4.3. Dosificación del Concreto.....	22

4.3.1 Elección del Revenimiento.....	23
4.3.2 Tamaño máximo de agregado.....	23
4.3.3 Estimación de la cantidad de agua de mezclado.....	23
4.3.4 Selección de la relación agua/cemento en peso.....	24
4.3.5 Cálculo de la cantidad de cemento.....	24
4.5.6 Estimación de la cantidad de agregado grueso.....	25
4.3.7 Estimación de la cantidad de agregado fino.....	26
4.3.8 Correcciones por absorción de humedad.....	26
4.4. Síntesis de los Materiales TiO ₂ Y Fe/TiO ₂ por Sol-Gel Asistido por Microondas.....	27
4.5. Elaboración de Especímenes de Concreto Simple y con TiO ₂ y Fe:TiO ₂	28
4.6 Curado de especímenes de concreto.....	30
4.7 Ensaye de Cilindros a Compresión Simple.....	31
4.8 Pruebas de caracterización de minerales por Difracción de Rayos X....	32
4.9 Pruebas de Auto-Limpieza Mediante Mediciones de Reflectancia Difusa.....	34
CAPITULO V. RESULTADOS Y DISCUSION.....	38
5.1 Propiedades Físicas del agregado fino.....	38
5.2 Propiedades Físicas del agregado grueso.....	38
5.3. Dosificación del Concreto.....	40
5.4 Resultados de Ensaye de Cilindros a Compresión Simple.....	43
5.5 Resultados de la caracterización de los materiales por Difracción de Rayos X (XRD).....	44
5.6 Resultados de pruebas de Auto-Limpieza Mediante Mediciones de Reflectancia Difusa.....	47
CAPITULO VI. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....	57
REFERENCIAS.....	59
APENDICES.....	62

INDICE DE CUADROS

Cuadro	Página
Tabla 4.3.1. Requisitos aproximados de agua de mezclado para diferentes revenimientos y tamaños máximos del agregado.....	23
Tabla 4.3.3. Cantidad de agua en litros para mezclado para diferentes revenimientos y tamaño máximo nominal de agregados.....	24
Tabla 4.3.4. Relación existente entre la relación agua/cemento y la resistencia a la compresión del concreto.....	24
Tabla 4.3.6 Volumen de agregado grueso por volumen unitario de concreto..	25
Tabla 4.5.1 Proporciones de agente fotocatalítico.....	28
Tabla 5.1 Resultado de propiedades físicas de la arena.....	38
Tabla 5.2 Resultado de propiedades físicas de la grava.....	39
Tabla 5.3 Peso volumétrico compacto de la grava.....	39
Tabla 5.4 Agua libre en agregados.....	42
Tabla 5.5 Corrección por humedad.....	42
Tabla 5.6 Porcentaje de reducción de resistencia.....	44
Tabla 5.7 Porcentaje de Recuperación de concreto manchado con pintura textil a una concentración de 25ppm.....	50
Tabla 5.8 Porcentaje de Recuperación de concreto manchado con pintura textil a una concentración de 100 ppm.....	54

INDICE DE FIGURAS

Figura	Nombre	Página
Figura 4.1	Secado de agregado fino para obtención de los testigos de humedad.....	12
Figura 4.2	Calibración del matraz.....	13
Figura 4.3	Proceso de cuarteo del agregado fino.....	13
Figura 4.4	Saturación de arena durante 24 horas.....	14
Figura 4.5	Secado del material para llevarlo a condición S.S.S.....	14
Figura 4.6	Obtención del material en estado S.S.S. (a) El material permanece con la forma del tronco-cono por encontrarse saturada la muestra; (b) El material se desintegra por falta de humedad (c) El material se encuentra en la condición de saturado y superficialmente seco (S.S.S.).....	15
Figura 4.7	Proceso de obtención del estado Saturado Superficialmente Seco (S.S.S.).....	15
Figura 4.8	Sistema de vacío.....	16
Figura 4.9	Proceso de extracción de aire mediante sistema de vacío.....	16
Figura 4.10	Proceso de obtención del Peso Volumétrico de la arena.....	17
Figura 4.11	Proceso de obtención del Módulo de finura (Granulometría)	18
Figura 4.12	Proceso de Cribado de grava.....	20
Figura 4.13	Obtención de testigos de humedad de grava.....	19
Figura 4.14	Proceso de obtención de densidad de la grava por medio del método del picnómetro.....	21
Figura 4.15	Proceso de obtención de los pesos volumétricos de la grava.....	22
Figura 4.16	Proceso de la mezcla de los materiales pétreos, cemento agua y el agente fotocatalítico.....	29
Figura 4.17	Colado de concreto en moldes cilíndricos de 5 cm de	

diámetro y 10 cm de altura.....	30
Figura 4.18 Curado de los cilindros de concreto.....	31
Figura 4.19 Cabeceado de cilindros de concreto con azufre.....	31
Figura 4.20 Ensaye a compresión simple de cilindros de concreto.....	32
Figura 4.21 Obtención de muestras en polvo de la superficie de los cilindros de concreto.....	33
Figura 4.22 Prueba de Difracción de Rayos X.....	33
Figura 4.23 Manchado de concreto con pintura vegetal color rojo carmesí primera etapa (25 ppm).....	34
Figura 4.24 Espectrofotómetro Varian, Cary 5000 UV-Vis-NIR.....	35
Figura 4.25 Exposición de concreto a la radiación solar primera etapa (25 ppm).....	35
Figura 4.26 Manchado de concreto con pintura vegetal color rojo carmesí segunda etapa (100 ppm).....	36
Figura 4.27 Exposición de concreto a la radiación solar segunda etapa (100ppm).....	36
Figura 4.28 Exposición de concreto a la radiación solar durante 3 días segunda etapa (100ppm).....	36
Figura 4.29 Manchado de concreto con azul de metileno.....	37
Figura 5.1 Grafica de tiempo de curado contra resistencia a la compresión simple.....	43
Figura 5.2 Comparativa de Difracción de rayos X a Concreto común (línea azul), concreto modificado con de dióxido de titanio (1%TiO ₂) (línea negra) y concreto modificado con dióxido de titanio dopado con hierro (1%Fe:TiO ₂) (línea roja).....	45
Figura 5.3 Comparativa de Difracción de rayos X a Concreto común (línea azul), concreto modificado con de dióxido de titanio (1%TiO ₂) (línea negra) y concreto modificado con dióxido de titanio dopado con hierro (1%Fe:TiO ₂) (línea roja) aumentada para mejor visualización.....	46

Figura 5.4 Concreto manchado con pintura textil color rojo carmesí a una concentración de 25 ppm antes de exponer al sol (Tiempo 0hr).....	47
Figura 5.5 Concreto manchado con pintura textil color rojo carmesí a una concentración de 25 ppm después de estar expuesto al sol durante 2 horas (Tiempo 2 hr)	48
Figura 5.6 Grafica de espectrofotometría (%Reflectancia difusa) para Concreto modificado con 0.1 %TiO ₂	48
Figura 5.7 Grafica de espectrofotometría (%Reflectancia difusa) para Concreto modificado con 0.1 % Fe:TiO ₂	48
Figura 5.8 Grafica de espectrofotometría (%Reflectancia difusa) para Concreto modificado con 1 % TiO ₂	49
Figura 5.9 Grafica de espectrofotometría (%Reflectancia difusa) para Concreto modificado con 1 % Fe:TiO ₂	49
Figura 5.10 Concreto manchado con pintura textil color rojo carmesí a una concentración de 25 ppm después de estar expuesto al sol durante 4 horas (Tiempo 4 hr).....	50
Figura 5.11 Grafica de porcentaje de Reflectancia vs Tiempo de exposición para concreto fotocatalítico manchado con pintura textil a una concentración de 25 ppm.....	51
Figura 5.12 Grafica de porcentaje de Recuperación de concreto manchado con pintura textil a una concentración de 25 ppm.....	52
Figura 5.13 Grafica de espectrofotometría (%Reflectancia difusa) para Concreto modificado con 0.1 %TiO ₂ manchado con pintura textil a 100 ppm.....	53
Figura 5.14 Grafica de espectrofotometría (%Reflectancia difusa) para Concreto modificado con 0.1 %Fe:TiO ₂ manchado con pintura textil a 100 ppm.....	53
Figura 5.15 Grafica de espectrofotometría (%Reflectancia difusa) para Concreto modificado con 1 %TiO ₂ manchado con pintura textil a 100 ppm.....	53

Figura 5.16 Grafica de espectrofotometría (%Reflectancia difusa) para Concreto modificado con 1 %Fe:TiO ₂ manchado con pintura textil a 100 ppm.....	53
Figura 5.17 Grafica de porcentaje de Reflectancia vs Tiempo de exposición para concreto fotocatalítico manchado con pintura textil a una concentración de 100 ppm.....	55
Figura 5.18 Grafica de porcentaje de Recuperación de concreto manchado con pintura textil a una concentración de 25 ppm.....	56

CAPITULO I. INTRODUCCION

En la actualidad, el medio ambiente, especialmente en la zona urbana, sufre una serie de alteraciones, entre ellas los cambios en la composición química del aire que se respira, situación agravada en países en vías de desarrollo; con magnitud tal, que es posible el identificarla como una de las peores amenazas que jamás haya asediado al entorno biológico. Se denomina contaminación ambiental a la presencia en el medio ambiente de cualquier agente físico, químico, biológico, o bien de una combinación de estos en concentraciones tales que sean nocivos para la salud, la seguridad o para el bienestar de la población; así mismo, que puedan ser perjudiciales para la vida vegetal y animal, o impidan el uso normal de las propiedades y lugares de recreación y goce de los mismos [1].

La contaminación del aire puede causar trastornos tales como ardor en los ojos y en la nariz, irritación y picazón de la garganta y problemas respiratorios. A determinado nivel de concentración y después de cierto tiempo de exposición, ciertos contaminantes del aire son sumamente peligrosos y pueden causar serios trastornos e incluso la muerte [2]. La contaminación del aire también provoca daños en el medio ambiente, habiendo afectado la flora arbórea, la fauna y los lagos. Además, produce el deterioro de edificios, monumentos, estatuas y otras estructuras [3].

De esta manera se hace indispensable la investigación en nuevos materiales para la construcción, con la finalidad de desarrollar la capacidad de revertir el proceso de contaminación derivado de las actividades del hombre, refiriéndose en específico a la purificación del aire y a la eliminación de impurezas superficiales, por lo tanto el propósito del trabajo es crear un material que sea capaz de atacar a los contaminantes a través de reacciones de oxidación avanzada mediante la fotocatalisis, con la cual es posible transformar sustancias nocivas del ambiente en otras totalmente inocuas [4].

CAPITULO II. REVISION DE LITERATURA

2.1. Introducción a la nanotecnología

La nanotecnología, un campo relativamente nuevo de investigación y elaboración de materiales industriales con base en la creación de nuevas clases de estructuras moleculares originales, muestra rápidos avances que prometen cambiar radicalmente o afectar muchas esferas de la ciencia y la tecnología además, ofrece innumerables posibilidades para el progreso humano, mediante la creación de varios tipos de nanomateriales aplicables en revolucionarios tratamientos médicos, en la investigación agrícola y métodos de diagnóstico de inocuidad alimentaria, en procedimientos de restauración ambiental, aplicaciones energéticas como el revestimiento de células solares, incluso en productos cotidianos de gran volumen como los cosméticos, tejidos repelentes de la suciedad y pintura auto-limpiable [5].

La nanotecnología término antepuesto por el sufijo “nano”, que proviene del griego y significa *diminuto* consiste en manipular materiales a niveles atómicos y molecular para crear nuevas estructuras moleculares conocidas como “nanomateriales”, las cuales poseen características únicas y nuevas diferentes a las de los materiales originales de los que se derivan. Las propiedades de los materiales y tecnologías a escala nanométrica han demostrado ser superiores que las propiedades de sus equivalentes a nivel microscópico o macroscópico, por lo tanto presentan grandes ventajas que poco a poco están siendo incorporadas en la vida diaria del ser humano, por lo que es un [6].

2.2. Fotocatálisis y Material Semiconductor

Dentro del amplio mundo de la ingeniería de materiales se incluye la fotocatalisis, que es una catálisis activada por radiación en donde se presentan ciertas reacciones químicas altamente aprovechables en temas como la descontaminación ambiental; en este sentido, los fotocatalizadores pueden degradar compuestos orgánicos como CO_2 , NO_x , SO_x , VOC's, bacterias, entre

otros, que en ciertas concentraciones son nocivos para el medio ambiente, la salud humana y de la fauna [7].

Para comprender el fenómeno de la fotocatalisis sobre un material semiconductor, es necesario conceptualizar la relación de propiedades eléctricas intermedias entre los conductores y los aislantes eléctricos. Las características eléctricas de los semiconductores son muy sensibles a la presencia de pequeñas concentraciones de átomos de impurezas, las cuales se deben controlar para realizar aplicaciones tales como la fabricación de circuitos integrados. La estructura electrónica de un semiconductor se caracteriza por tener las tres bandas de energía: la banda de valencia, la banda de conducción y la banda prohibida (o Band Gap por su nombre en inglés). [8]

La banda prohibida es la diferencia de energía, entre el punto más bajo de la banda de conducción y el más elevado de la banda de valencia. A 0 K la conductividad es nula porque todos los estados de la banda de valencia están llenos, mientras que todos los estados de la banda de conducción están vacantes. Cuando se aumenta la temperatura, los electrones se excitan térmicamente desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, dejando un hueco en la banda de valencia y creando así lo que se denomina un par electrón-hueco, tanto los electrones de la banda de conducción como las vacancias o huecos que dejan tras de sí en la banda de valencia contribuyen a la conductividad eléctrica. Luego de este proceso es normal que ocurra una recombinación electrónica, en donde los electrones pierden energía y vuelven a ocupar un nivel más bajo de energía como lo es la banda de valencia.[9]

Existen varias maneras de crear pares electrón-hueco, una de ellas consiste en someter al semiconductor a radiación electromagnética. La creación de un par electrón-hueco se dará si la energía del fotón incidente es igual o mayor que la energía de la banda prohibida del semiconductor. El grado de producción de pares

electrón-hueco es proporcional a la intensidad de la luz. Este fenómeno se aprovecha, entre otros, en la generación de corrientes eléctricas mediante la radiación solar, como es el caso de las celdas fotovoltaicas.[10]

Al hablar de la energía de la banda prohibida, se debe tener en cuenta que es de apenas unos pocos electrones voltios (eV) y que es propia de cada material semiconductor. Para poder crear un par electrón-hueco mediante radiación electromagnética es necesario conocer la energía de la banda prohibida del material semiconductor que se va a emplear y el tipo de radiación que presente una energía igual o superior. Actualmente son bien conocidos los valores de energía de la banda prohibida para la mayoría de semiconductores, por lo tanto basta calcular el tipo de radiación necesaria para poder excitar sus electrones.

2.3. Actividad Fotocatalítica del Dióxido de Titanio (TiO₂)

Para el caso específico de un semiconductor como el dióxido de titanio (TiO₂), para excitar los electrones desde la banda de valencia hasta la de conducción, es necesario una radiación con una longitud de onda igual o menor a 365 nm, esta longitud de onda corresponde a la región ultravioleta (UV) [11].

Entonces, para excitar los electrones del TiO₂ mediante radiación electromagnética basta irradiar al semiconductor con radiación UV-A, la cual está comprendida entre los 320 nm y 400 nm, debido a las características del TiO₂ ya mencionadas, permite su aplicación para crear materiales con la capacidad de ser autolimpiables y además servir como purificadores del aire esto como resultado de la acción del agente fotocatalítico activado por la luz solar [12].

Por ejemplo la aplicación de esta tecnología dentro de un hospital, permitirá la reducción de bacterias presentes en el ambiente previniendo la transmisión de infecciones, de igual manera, la aplicación del TiO₂ en climas húmedos y

calurosos previene la formación de moho y algas en las paredes de los edificios previniendo la reducción del tiempo de vida útil de los edificios así como la estética de las fachadas no cambia con respecto al tiempo [4].

El proceso de fotocátalisis heterogénea para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) se basa en la oxidación de estos compuestos indeseables presentes en el aire mediante un catalizador semiconductor que es activado por luz de una determinada longitud de onda. Por tanto, los componentes necesarios para que la reacción de fotocátalisis tenga lugar son un compuesto a degradar, un compuesto oxidante como es el oxígeno contenido en el aire, un medio donde se produce la reacción, en este caso el propio aire, un fotocatalizador como es el dióxido de titanio u otro compuesto semiconductor, y una fuente de luz ultravioleta ya sea natural (proveniente del sol) o artificial (lámparas) [13].

En el caso del dióxido de Titanio (TiO_2), además de sus propiedades mecánicas y de su elevada resistencia a la corrosión, sus propiedades fotocatalíticas lo convierten en un material óptimo para fabricar superficies autolimpiables para aplicaciones tecnológicas relacionadas con sus propiedades ópticas. Este material absorbe en la región UV, y en el visible si se modifica su estructura electrónica mediante dopaje, la adición de TiO_2 a los revestimientos, es una alternativa atractiva debido a que los recubrimientos están en contacto directo con los contaminantes y los fotones se ven menos afectados por los productos de hidratación del cemento [12].

Sin embargo, muchos compuestos inducidos de fotocatalizadores pueden oxidar compuestos orgánicos que resultan en daños a las pinturas orgánicas, por lo tanto, los recubrimientos inorgánicos deben ser utilizados en combinación con fotocatalizadores [9].

Por otro lado las aplicaciones del TiO_2 se ven limitadas por dos problemas:

- a) Su baja efectividad debido a la rápida recombinación del par electrón-hueco foto generados.
- b) Solamente puede absorber efectivamente del 3% al 4% de la radiación solar y esto está determinado por el band gap del material.

Para solucionar las deficiencias de captación de luz visible en el dióxido de titanio en estado puro, un método utilizado es la de agregar impurezas al semiconductor con el fin de cambiar sus propiedades eléctricas para nuestro caso se agregara Fe como dopante ya que las dimensiones de radios iónicos son similares por lo tanto produce una buena integración en la estructura cristalina, además se logra una reducción en el ancho de banda para así ser activado con luz solar visible [14].

2.4. Fotocatálisis

La catálisis es uno de los procesos químicos más estudiados a nivel mundial, en donde se busca modificar la velocidad de una reacción ya sea aumentándola o disminuyéndola mediante la incorporación de un agente llamado catalizador.

Existen dos tipos de catálisis, la homogénea y la heterogénea. La catálisis heterogénea se caracteriza porque los catalizadores usados son insolubles en el medio en el que ocurre la reacción, así que las reacciones, de líquidos o gases, suceden en la superficie. Caso contrario a la catálisis homogénea en donde el catalizador se disuelve en el medio donde se encuentra y por lo tanto todos los sitios están disponibles para que ocurra la reacción [15]. a su vez, dentro de los tipos de catálisis heterogénea se encuentra la fotocatalisis, es decir una catálisis que ocurre por efecto de algún tipo de radiación lumínica.

Para que existan las reacciones de fotocatalisis heterogénea deben estar presentes tres componentes:

1. Un fotón emitido de cierta longitud de onda específica.

2. Una superficie catalítica, usualmente un material semiconductor.

3. Un agente fuertemente oxidante, generalmente es oxígeno.

Los procesos de fotocatalisis heterogénea inician cuando un fotón de energía igual o mayor que la energía de la banda prohibida del fotocatalizador (semiconductor) alcanza la superficie del mismo, resultando en una excitación molecular [14].

Esta excitación molecular deriva en la generación de electrones móviles en la banda de conducción y de huecos en la banda de valencia del catalizador, es decir, que se generan pares electrón-hueco (e^-/h^+) Esta generación es típica de semiconductores como el TiO_2 , especialmente a tamaño nanométrico [9].

La absorción de la radiación UV, proveniente de la energía solar, activa la superficie del TiO_2 a fin de promover la generación de radicales hidroxilo ($\bullet OH$) y llevar a cabo la reacción de oxidación no selectiva contra elementos orgánicos presentes en los efluentes contaminantes, los radicales hidroxilo son capaces de oxidar compuestos orgánicos principalmente por abstracción de hidrógeno o por adición a dobles enlaces generándose radicales orgánicos libres (R^\bullet) que reaccionan a su vez con moléculas de oxígeno formando un peroxiradical, iniciándose una serie de reacciones de degradación oxidativa que pueden conducir a la completa mineralización de los contaminantes.

Cuando el dióxido de titanio es expuesto a la luz UV, propiedades de purificación del aire, auto-limpiante y antimicrobiana se pueden generar espontáneamente en la superficie del material que lo contiene gracias a las reacciones antes mencionadas [9].

2.5. Justificación

El dióxido de titanio (TiO_2) y el dióxido de titanio dopado con hierro (Fe/TiO_2) como semiconductores en el proceso de la fotocatalisis han mostrado la capacidad no solo de eliminar compuestos orgánicos presentes en la atmosfera purificando el aire, sino también la habilidad para descomponer compuestos presentes en la parte externa de la membrana celular de algunos microorganismos [12].

Se ha demostrado la degradación de Compuestos Orgánicos Volátiles, Óxidos de Nitrógeno (COVs , NO_x) mediante el proceso de fotocatalisis los cuales son agresivos tanto como para la estructura de concreto como para el medio ambiente. Por dicha razón, el dióxido de titanio es utilizado para incrementar la vida útil de los materiales a base de cemento, al tiempo que puede disminuir sustancialmente la concentración de algunos contaminantes presentes en el aire, es decir limpiar el aire [16].

Como se ha mencionado el uso de materiales con recubrimientos fotocatalíticos en la parte superficial de la construcción como recubrimiento o pintura tienen buenos resultados en la purificación del aire y en ser superficies auto limpiables, pero tienen la debilidad de no ser resistentes a la acción del intemperismo, la abrasión y los efectos de movimientos mecánicos bruscos como sismos ya que solo se encuentran en la superficie de la construcción y la adherencia se reduce con el paso del tiempo [9]. Es por lo que se pretende incorporar el agente fotocatalítico desde la elaboración de la mezcla para agregarle una capacidad de adherencia mucho mayor al de cualquier recubrimiento, la incorporación del dióxido de titanio como parte integral de la mezcla de concreto le da una durabilidad mucho mayor que si solo se recubre superficialmente [17].

El propósito del presente trabajo es producir concreto con cualidades fotocatalíticas agregando nanopartículas de TiO_2 directamente en la mezcla, en

las siguientes proporciones en peso 1.00 % y 0.10 % y también se agregó dióxido de Titanio dopado con Hierro Fe (Fe/TiO_2). La razón de elegir como dopante al hierro (Fe) es por su tamaño de radio iónico 0.64 Å, el cual es menor pero próximo al radio iónico del Titanio (Ti) que es de 0.68 Å, con lo que se puede inferir que los iones de Hierro (Fe) puedan incorporarse dentro de la estructura cristalina del dióxido de titanio (TiO_2) con lo que se reduce la velocidad de recombinación de la reacción de oxidación, con lo cual se pretende reducir el ancho de banda (band gap) para que la fotocatalisis se pueda llevar a cabo con luz visible.

Se pretende conocer si la adición de las nanopartículas de dióxido de Titanio (TiO_2) y dióxido de Titanio dopado con Hierro (Fe/TiO_2) influyen en la resistencia a compresión simple del concreto haciendo una comparación con concreto dosificado en las mismas proporciones.

CAPITULO III. OBJETIVOS E HIPÓTESIS

3.1. Objetivo general

Desarrollar superficies auto-limpiables a base de concreto mezcladas con dióxido de titanio (TiO_2) y dióxido de titanio dopado con hierro ($\text{Fe}:\text{TiO}_2$).

3.2. Objetivos Particulares

3.2.1. Sintetizar, mediante microondas, y caracterizar los nanomateriales a base de TiO_2 y Fe/TiO_2 mediante XRD.

3.2.2. Llevar a cabo la construcción de especímenes de concreto con diferentes relaciones en peso del fotocatalizador dentro de la mezcla de los materiales estructurales.

3.2.3. Caracterizar físicamente, mediante pruebas de compresión simple, los especímenes de concreto modificados con TiO_2 y Fe/TiO_2 .

3.2.4. Degradar un contaminante modelo con energía solar sobre estructuras a base de concreto; y monitorear la capacidad de auto-limpieza de la estructura mediante mediciones de reflectancia difusa con la técnica UV-vis.

3.3. Hipótesis

La variación de la relación en peso, de los fotocatalizadores, dentro de las mezclas de concreto proporcionará características adecuadas para su uso como superficies autolimpiables.

CAPITULO IV. METODOLOGÍA

4.1. Propiedades Físicas del agregado fino.

Las propiedades físicas de los componentes del concreto son datos necesarios y dosificar la cantidad de componentes del concreto para las condiciones definidas.

4.1.1. Agregados.

Los agregados son un componente primordial en la elaboración del concreto, por lo tanto su selección así como sus características son de suma importancia. Estos Agregados se dividen en dos: agregados finos (constituidos por arena) y agregados gruesos (constituidos por grava).

Las propiedades físicas de los agregados como se ha mencionado son importantes para determinar el diseño de mezcla y establecer las cantidades de material para la elaboración de concreto, estas propiedades son el peso volumétrico, absorción, contenido de humedad, granulometría, densidad [18].

4.1.2. Contenido de Humedad y Absorción en Arena.

El contenido de humedad se ha determinado calculado la cantidad de agua del material en el momento de su uso, este dato se obtuvo en varios momentos, al realizar cada una de las pruebas de calidad al material. La absorción es la capacidad que tiene el material de retener humedad y por lo tanto no cambia con el tiempo, a menos que se afecte la estructura del material [19].



Figura 4.1 Secado de agregado fino para obtención de los testigos de humedad

$$\%w = \frac{P_W - P_S}{P_S} \times 100 \quad (1)$$

Donde:

P_W = Peso del material en condiciones de campo.

P_S = Peso constante del material en condición seca.

$\%w$ = Porcentaje de humedad.

4.1.3. Densidad en Arena.

4.1.3.1 Calibración del matraz.

Se utilizó un matraz aforado de 500 cm³, el cual fue lavado y secado en su totalidad determinó el peso en estas condiciones.

Se obtuvo el peso del matraz con agua hasta el nivel de aforo y se midió la temperatura del agua como se muestra en la Figura 4.2.



Figura 4.2 Calibración del matraz.

4.1.3.2 Preparación del material.

Se homogeniza la muestra formando un cono, se trunca el cono y se lleva a cabo el procedimiento de cuarteo (la división en cuatro partes para obtener una muestra representativa de todo el sondeo) como se muestra en la Figura 4.3.



a)



b)

Figura 4.3 Proceso de cuarteo del agregado fino.

Se obtuvo una muestra representativa de aproximadamente 2 kg de material que pase por la malla No. 4 (4.75 mm), después de haber cuarteado el material. Se colocó el agregado en la charola se procedió a saturar con agua a temperatura ambiente durante 24 horas como se muestra en la Figura 4.4.



Figura 4.4 Saturación de arena durante 24 horas.

Después de haberse cumplido el tiempo de saturación, se procedió a secar el material por medio del método de ebullición hasta lograr que no se observe agua libre, pero sí humedad aparente como se observa en la Figura 4.5.

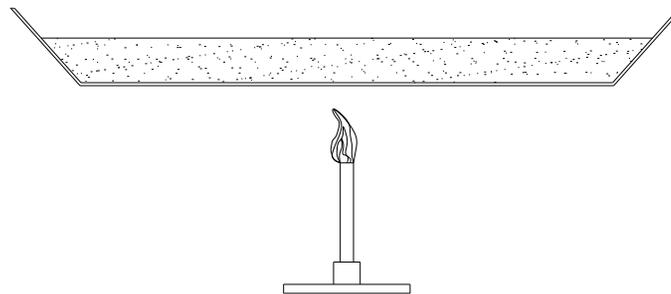


Figura 4.5 Secado del material para llevarlo a condición S.S.S.

Se retiró la charola de la parrilla, con la espátula se siguió evaporando agua tratando de buscar la condición de saturación superficialmente seco (S.S.S.) Para llegar a la condición, se colocó arena húmeda dentro del modelo tronco-cónico para verificar la existencia de humedad libre, compactando 25 veces con el pisón a peso propio es decir, sin hacer presión, compactando en una sola capa,

posteriormente se levanta el molde tronco-cónico; éste procedimiento se repite hasta que al levantar el molde la arena no retenga la forma del molde como se muestra en las Figuras 4.6 y 4.7 incisos c's.

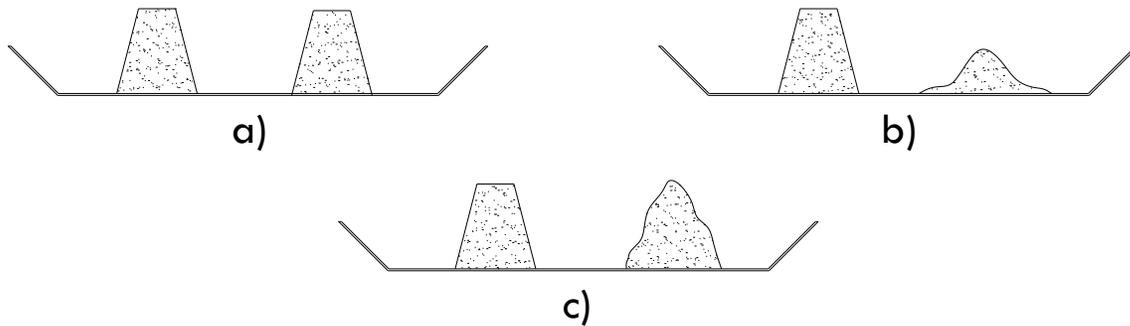


Figura 4.6 Obtención del material en estado S.S.S.

- (a) El material permanece con la forma del tronco-cónico por encontrarse saturada la muestra;
- (b) El material se desintegra por falta de humedad
- (c) El material se encuentra en la condición de saturado y superficialmente seco (S.S.S.).

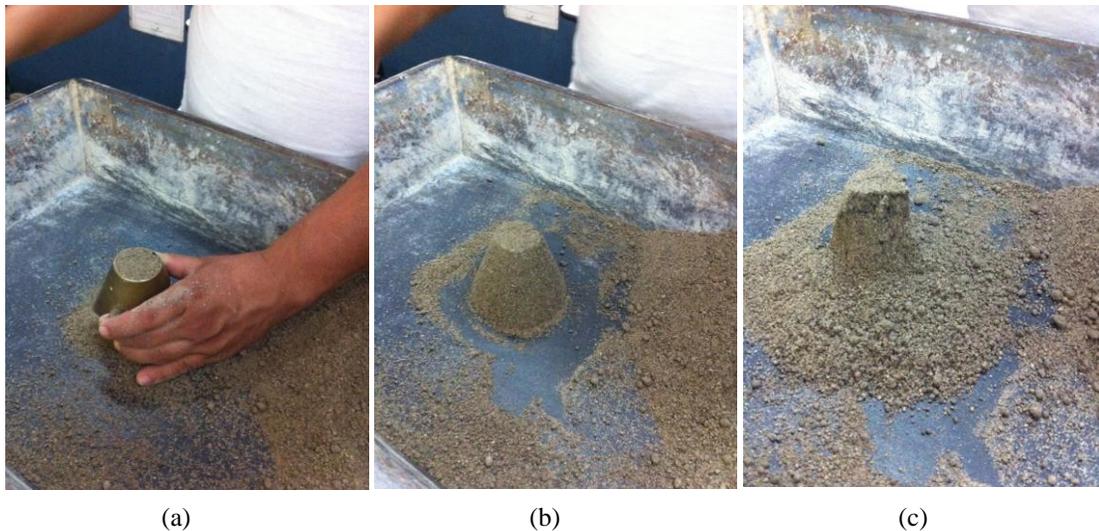


Figura 4.7 Proceso de obtención del estado Saturado Superficialmente Seco (S.S.S.)

Posteriormente se tomaron 200 gr de arena en condición (S.S.S.) y se procedió a secar el material, hasta obtener el peso constante (Peso Seco).

Simultáneamente se colocaron 200 gr de arena en condición (S.S.S.) en el matraz ya calibrado, con agua a la mitad de su capacidad, se colocó en una bomba de vacío como se muestra en la Figura 4.8, una vez extraído todo el aire se procedió a llenar con agua hasta el nivel de aforo, se verifico nuevamente su temperatura se revisó que no esté húmedo el matraz en la parte de afuera y parte superior del nivel de aforo por dentro, y se tomó su peso [20].

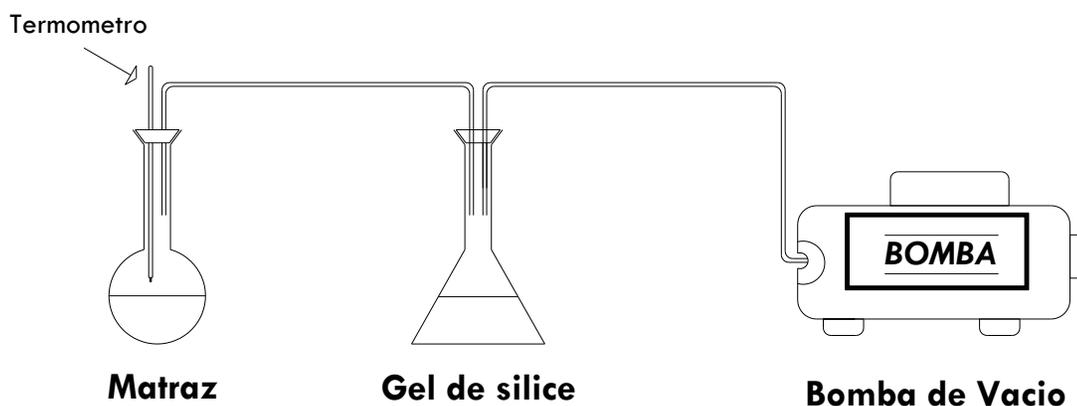


Figura 4.8 Sistema de vacío.



Figura 4.9 Proceso de extracción de aire mediante sistema de vacío.

Cálculo para determinación del peso relativo específico (densidad de la arena):

$$\text{Peso relativo específico} = \frac{P_s}{(P_s + P_M + \text{agua}) - (P_M + m + \text{agua})} \quad (2)$$

donde:

P_s = Peso del material seco

P_M =Peso del matraz.

m =Peso de la muestra en condición (S.S.S.)

(P_s+P_M+agua) = Peso del material seco a peso constante+peso del matraz con agua hasta el nivel de aforo a T grados.

$(P_M+m+agua)$ = Peso del matraz + material en condición (S.S.S.) + agua hasta el nivel de aforo a T grados.

4.1.4. Pesos Volumétricos en Arena.

Para determinar los pesos volumétricos suelto y compactado, el procedimiento consiste en llenar con el material un recipiente con volumen conocido (Figura 4.10) compactando o no, según sea el caso y pesar en báscula para obtener el peso del material neto, restando el peso del recipiente, éste procedimiento se realiza en 3 ocasiones procurando que el cociente obtenido tenga una diferencia máxima de 10 kg/m^3 entre cualquiera de los resultados y el promedio, es valor a utilizar para los cálculos del diseño de la mezcla [21].



a)



b)

Figura 4.10 Proceso de obtención del Peso Volumétrico de la arena.

4.1.5. Granulometría en Arena.

El análisis granulométrico permite identificar la distribución de tamaños y como se acomodaran los agregados, tiene relación directa con la porosidad del concreto, además aporta información importante como el módulo de finura y el contenido de finos (arcilla y limo) en el material. Otro de los elementos que aporta para el diseño de la mezcla es la granulometría, lo cual nos permitirá conocer el grado de acomodo de las partículas.

El módulo de finura se define como las sumas de los porcentajes acumulados retenidos en los tamices de la serie normada ASTM No. 100, 50, 30, 16, 8, 4. (Figura 4.11). Se puede considerar el módulo de finura como un promedio ponderado de tamaño de tamiz en el cual es retenido el material, siendo los tamices contados a partir del más fino, en la ecuación (3) se muestra como se calcula [22]:



Figura 4.11 Proceso de obtención del Módulo de finura (Granulometría) .

$$\text{Módulo de finura} = \frac{\% \text{ de retenidos acumulados}}{100} \quad (3)$$

4.2. Propiedades Físicas de la Grava.

La grava es de origen basalto que proviene de una roca ígnea extrusiva de color gris y textura afanítica, es un producto triturado de forma sensiblemente lajeada la cual se considera de tamaño máximo de $\frac{1}{2}$ " (Figura 4.12) ya que se realizaron cilindros de 5 cm de diámetro por 10 cm de altura a continuación se mencionan cada una de las propiedades físicas de la grava:



Figura 4.12 Proceso de Cribado de grava.

4.2.1. Contenido de Humedad y Absorción en Grava.

El contenido de humedad se obtiene calculando la cantidad de agua que esté presente en el material en el momento de su uso para hacer la Mezcla. Éste parámetro se debe obtener en el momento de la caracterización del material y cada vez que se requiera antes de hacer la mezcla, para tener un dato de control de agua en la dosificación del concreto.

La absorción es la capacidad que tiene el material de retener humedad y por lo tanto no cambia con el tiempo, a menos que se afecte la estructura del material.

Para determinar el contenido de humedad se utiliza la Ecuación (1) y para obtener el contenido de absorción de la grava se utiliza la Ecuación (4) [19,23].



Figura 4.13 Obtención de testigos de humedad de grava.

$$ABSORCIÓN = \frac{P_{sss} - P_s}{P_s} \times 100 \quad (4)$$

donde:

P_w = Peso del material en condiciones de campo.

P_s = Peso constante del material en condición seca.

P_{sss} = Peso del material en condición de saturado y superficialmente seco.

$\%w$ = Porcentaje de humedad.

4.2.2. Densidad de la grava.

Para obtener el parámetro de la densidad de material grueso se tomaron 1000 gr de material que pase por la malla de $\frac{1}{2}$ " se colocó la grava en un vaso de aluminio con agua y se dejó saturar durante 24 horas a temperatura ambiente.

Una vez saturado se lavó el material y se dejó en condiciones de saturado superficialmente seco como se muestra en la Figura 4.14 a), de este material se

tomaran 500 gr y se colocara en un picnómetro previamente calibrado (Figura 4.14 b) se dejaron caer gravas desde una altura cero y el agua desalojada al cabo de meter todo el material en esta condición será el volumen del agregado, para calcular el peso específico relativo o densidad se utiliza la expresión (5) [23].

$$DENSIDAD = \frac{P_s}{v} \quad (5)$$

donde:

P_s = Peso seco del material (gr)

V = Volumen desalojado (cm^3)



(a)



(b)

Figura 4.14 Proceso de obtención de densidad de la grava por medio del método del picnómetro.

4.2.3. Pesos Volumétricos en Grava.

Para determinar los pesos volumétricos suelto y compactado, el procedimiento consiste en llenar con el material un recipiente con volumen conocido (Figura 4.15) compactando, y obtener el peso del material neto, restando el peso del recipiente, éste procedimiento se realiza en 3 ocasiones procurando que el cociente obtenido tenga una diferencia máxima de 30 kg/m^3 entre cualquiera de los resultados y el promedio, es valor a utilizar para los cálculos del diseño de la mezcla [23].



a)



b)

Figura 4.15 Proceso de obtención de los pesos volumétricos de la grava.

4.3. Dosificación del Concreto.

El Diseño es el conjunto de las cantidades de materiales calculadas en masa por unidad de volumen de concreto para lograr las características deseadas.

El concreto se define como una piedra artificial obtenida mediante una mezcla de grava, arena, agua y cemento; algunas veces se agregan otras sustancias (aditivos) para modificar algunas de sus propiedades como son la impermeabilidad, durabilidad, fluidez, etc. [18].

La resistencia a la compresión es la propiedad que con mayor frecuencia se utiliza para establecer la calidad del concreto, sin embargo no deben dejarse de lado las características como la impermeabilidad, resistencia al intemperismo, durabilidad.

Los factores que modifican la resistencia del concreto son: las condiciones de curado, edad, características del cemento, cantidad de agua de mezclado, cantidad de cemento, características de los agregados, tiempo de mezclado y condiciones de prueba.

La selección de proporciones concretas implica un equilibrio entre la economía y los requisitos para una trabajabilidad, resistencia, durabilidad, densidad y apariencia [18,24].

4.3.1 Elección del Revenimiento.

El revenimiento es la medida de la consistencia de las mezclas en términos de la disminución de altura en un tiempo determinado, de un cono truncado de revenimiento de dimensiones específicas y la consistencia es un vocablo genérico usado para indicar el grado de fluidez de revolturas o morteros [18].

Tabla 4.3.1 Requisitos aproximados de agua de mezclado para diferentes revenimientos y tamaños máximos del agregado.

Tipo de construcción	Revenimiento, en mm	
	máximo**	mínimo
Muros de cimentación y zapatas reforzadas.	75	25
Zapatas, campanas y muros de subestructura sencillos.	75	25
Vigas y muros reforzados.	100	25
Columnas para edificio.	100	25
Pavimentos y losas.	75	25
Concreto masivo.	75	25
** Pueden incrementarse en 25 mm para métodos de compactación que no sean mediante vibración.		

Fuente: (ACI 211.1-91) *Standard Practice for Selecting Proportions for Normal Heavyweight, and Mass Concrete.*

4.3.2 Tamaño máximo de agregado.

En virtud de que el tamaño de los cilindros es de 5 cm de diámetro se eligió un tamaño máximo de agregado de ½" (12.5 mm) con el fin de tener una mejor trabajabilidad en cilindros tan pequeños.

4.3.3 Estimación de la cantidad de agua de mezclado.

Para determinar la cantidad de agua se utilizó la Tabla 4.3.3 en la cual los parámetros requeridos son: el revenimiento (ver Tabla 4.3.1) y el tamaño máximo de agregado (ver sección 4.3.2) se consideró concreto con aire incluido.

Tabla 4.3.3. Cantidad de agua en litros para mezclado para diferentes revenimientos y tamaño máximo nominal de agregados.

Revenimiento (mm)	Agua kg/m ³ de concreto para los tamaños máximos de agregado indicados, en mm							
	9.5	12.5	19	25	37.5	50	75	150
Concreto sin aire incluido								
de 25 a 50	207	199	190	179	166	154	130	113
de 75 a 100	228	216	205	193	181	169	145	124
de 150 a 175	243	228	216	202	190	178	160	--
Cantidad aprox. De aire atrapado en concreto sin inclusión de aire.								
	3	2,5	2	1,5	1	0,5	0,3	0,2
Concreto con aire incluido								
de 25 a 50	181	175	168	160	150	142	122	107
de 75 a 100	202	193	184	175	165	157	133	119
de 150 a 175	216	205	197	184	174	166	154	--

Fuente: (ACI 211.1-91) *Standard Practice for Selecting Proportions for Normal Heavyweight, and Mass Concrete.*

4.3.4 Selección de la relación agua/cemento en peso.

Para calcular la relación de agua-cemento se utiliza la Tabla 4.3.4 en donde se muestra la relación agua/cemento para llegar a determinada resistencia a compresión en 28 días.

Tabla 4.3.4 Relación existente entre la relación agua/cemento y la resistencia a la compresión del concreto.

Resistencia a la compresión a los 28 días MPa*	Concreto sin aire incluido.	Concreto con aire incluido.
40	0.42	----
35	0.47	0.39
30	0.54	0.45
25	0.61	0.52
20	0.69	0.60
15	0.79	0.70

Fuente: (ACI 211.1-91) *Standard Practice for Selecting Proportions for Normal Heavyweight, and Mass Concrete.*

4.3.5 Cálculo de la cantidad de cemento.

Para calcular el contenido de cemento en peso se despeja de la relación agua/cemento obtenida en la sección 4.3.4 como se muestra a continuación.

$$\text{RELACIÓN} = \text{AGUA/CEMENTO} \rightarrow \text{CEMENTO} = \text{AGUA/RELACIÓN} \quad (6)$$

4.5.6 Estimación de la cantidad de agregado grueso.

Para el cálculo de la cantidad de grava se utilizaron los valores de referencia contenidos en la siguiente Tabla 4.3.6.

La cantidad de grava se obtiene partir del tamaño máximo de agregado (ver sección 4.3.2) y con el modulo de finura definido en la sección (ver seccion 4.1.5).

Tabla 4.3.6 Volumen de agregado grueso por volumen unitario de concreto.

Tamaño máximo nominal del agregado (mm).	Volumen del agregado grueso varillado en seco por volumen unitario de concreto para distintos módulos de finura de la arena			
	Mod. de finura	2.40	2.60	2.80
9.5	0.50	0.48	0.46	0.44
12.5	0.59	0.57	0.55	0.53
19	0.66	0.64	0.62	0.60
25	0.71	0.69	0.67	0.65
37.5	0.75	0.73	0.71	0.69
50	0.78	0.76	0.74	0.72
70	0.82	0.80	0.78	0.76
150	0.87	0.85	0.83	0.81

Fuente: (ACI 211.1-91) *Standard Practice for Selecting Proportions for Normal Heavyweight, and Mass Concrete.*

Con el valor del volumen de grava por unidad de volumen de concreto y el peso volumétrico seco y compacto obtenido en la seccion 4.2.3, se determina el parametro G (Peso de la grava en kg)

Utilizando la siguiente expresión:

$$Pg = (Vg)(PVCS) \quad (7)$$

donde:

Pg= Peso de la grava en Kilogramos por metro cúbico de concreto.

Vg= Volumen de la grava.

PVCS= Peso volumétrico compacto seco de la grava.

4.3.7 Estimación de la cantidad de agregado fino.

Agregado fino. Es el material inerte que pasa por la malla No. 4 (4.75 mm) cuya composición granulométrica es variable solamente entre líneas especificadas. Generalmente se usan como agregados finos, la arena natural y la artificial.

Para la determinación de la cantidad de la arena se empleó el método del volumen que considera volumen de agua, volumen de cemento, densidad y peso de los materiales como a continuación se describe a través de las siguientes ecuaciones [18].

$$V_a = 1000 - \left(\frac{P_c}{D_c} + \frac{P_A}{D_A} + \frac{P_g}{D_g} \right) \quad (8)$$

donde:

V_a = Volumen de arena por m^3 de concreto.

P_c = Peso del cemento por m^3 de concreto.

P_A = Peso del agua por m^3 de concreto.

P_g = Peso de la grava por m^3 de concreto.

D_c = Densidad del cemento.

D_A = Densidad del agua.

D_g = Densidad de la grava.

Para conocer el peso de la arena se utilizó la siguiente fórmula:

$$P_a = (V_a)(D_a) \quad (9)$$

donde:

P_a = Peso de la arena por m^3 de concreto.

V_a = Volumen de arena por m^3 de concreto.

D_a = Densidad de la arena.

4.3.8 Correcciones por absorción de humedad.

Se procedió a homogeneizar el material a utilizar y por cuarteo se obtuvo una muestra representativa de 500 gr de grava y 200 gr de arena, se puso a secar a fuego directo, en charolas redondas, hasta peso constante y se calculó el contenido de agua mediante el procedimiento descrito en la sección 4.1.2.

Se modificó la cantidad de agua dependiendo de la capacidad de absorción basado en el método antes mencionado en la sección 4.1.2 para la determinación de absorción en arena y 4.2.1 para determinación de absorción en grava, calculados justo antes de la elaboración de la mezcla [18].

4.4. Síntesis de los Materiales TiO_2 y Fe/TiO_2 por Sol-Gel Asistido por Microondas.

La síntesis se realizó a partir de una relación molar 0.04:1.3:160 de Tetraisopropóxido de titanio (TTIP, 97% ALDRICH), 2-propanol (J.T. Baker), agua, respectivamente, bajo una metodología ya estipulada [25]. La solución TTIP-alcohol se llevó a cabo bajo atmósfera inerte a temperatura ambiente. Durante la reacción de hidrólisis, se agregó la cantidad del dopante (Fe) correspondiente a 0.01% en peso (%W) disuelta en los 160 mol de agua.

La suspensión formada, fue calentada en el equipo de microondas Synthos 3000 (AntonPaar), bajo agitación a velocidad media, en donde la temperatura del proceso fue 215° C por 60 minutos y se observaron los cambios en la presión dentro de los viales de reacción, concluida la síntesis, el material obtenido fue lavado, filtrado y secado a temperatura ambiente por 18 horas y a 80°C por 20 horas. Posteriormente se llevó a cabo el calcinado de la muestra a 550°C por tres horas y se pulverizó en un mortero [25].

4.5. Elaboración de Especímenes de Concreto Simple y con TiO_2 y Fe:TiO_2 .

Se elaboraron cilindros de concreto de 5 cm de diámetro y 10 cm de altura a los cuales se les agrego en peso el 0.1% y el 1% de dióxido de Titanio (TiO_2) y dióxido de Titanio dopado con Hierro (Fe/TiO_2) ver Figura 4.16

Se consideraron 3 especímenes para 7, 14 y 28 días lo que hace un total de 9 cilindros para cada combinación que se muestra en la Tabla 4.5.1.

Tabla 4.5.1 Proporciones de agente fotocatalítico

Agente fotocatalítico	Proporción en peso (%)
TiO_2	1.00%
TiO_2	0.10%
Fe:TiO_2	1.00%
Fe:TiO_2	0.10%



a)



b)



c)



d)



e)



f)

Figura 4.16 Proceso de la mezcla de los materiales pétreos, cemento agua y el agente fotocatalítico.

También se elaboró concreto simple con las mismas proporciones para usarlo como referencia de comparación, para el colado de concreto en los moldes cilíndricos de 5 cm de diámetro por 10 cm de altura se coló en 2 capas varillando cada capa 25 veces, golpeando ligeramente los lados del molde procurando cerrar los huecos para sacar todo el aire posible, para terminar se enrasó con una llana metálica (Figura 4.17) [26].



Figura 4.17 Colado de concreto en moldes cilíndricos de 5 cm de diámetro y 10 cm de altura.

4.6 Curado de especímenes de concreto.

Los cilindros se extrajeron de los moldes después de 24 horas y se colocaron en el cuarto de curado (Figura 4.18) donde permanecieron a temperatura de $23^{\circ} \pm 2^{\circ}$ C hasta el momento de las pruebas [26].



Figura 4.18 Curado de los cilindros de concreto.

4.7 Ensaye de Cilindros a Compresión Simple.

Para probar los cilindros de concreto se procedió a cabecear conforme a norma con mortero de azufre ($f'c = 350 \text{ kg/cm}^2$) para lograr una superficie lo más plana posible y así las fuerzas se distribuyan uniformemente al momento de aplicar la carga como se muestra en la Figura 4.19 [27].



Figura 4.19 Cabeceado de cilindros de concreto con azufre.

Se realizaron pruebas de compresión simple para determinar la resistencia (f'_c) del concreto con base en la normatividad, se ensayaron a los 7, 14 y 8 días de curado [28] en una maquina universal Marca FORNEY Modelo LT-1150 con capacidad de 150 Toneladas calibrada a una velocidad de carga uniforme de 1.35 a 1.4 kg/cm² por segundo, (Figura 4.20) utilizando superficie de placas plana según los requerimientos de la normatividad ASTM E 4 [29].



Figura 4.20 Ensayo a compresión simple de cilindros de concreto.

4.8 Pruebas de caracterización de minerales por Difracción de Rayos X.

La difracción de polvo es un método de análisis estructural, que permite identificar los minerales por su estructura cristalina, permite indirectamente estimar la composición de la muestra analizada con una buena aproximación del contenido en elementos mayoritarios.

La caracterización de los materiales se elaboró por difracción de rayos X (XRD) de $20 < 2\theta < 80^\circ$ con tamaño de paso de 0.01° (XRD, Bruker D8 Advance). Para la obtención de las muestras pulverizar la superficie de los especímenes de concreto para obtener una muestra en forma de polvo necesario para la prueba.



Figura 4.21 Obtención de muestras en polvo de la superficie de los cilindros de concreto.

En la Figura 4.21 se muestra el polvo obtenido mediante lijado de la superficie de los cilindros de concreto simple, concreto con dióxido de titanio (TiO_2) y concreto con dióxido de Titanio dopado con hierro (Fe/TiO_2). En La Figura 4.22 se muestra la prueba de difracción de rayos X (XRD) [30].

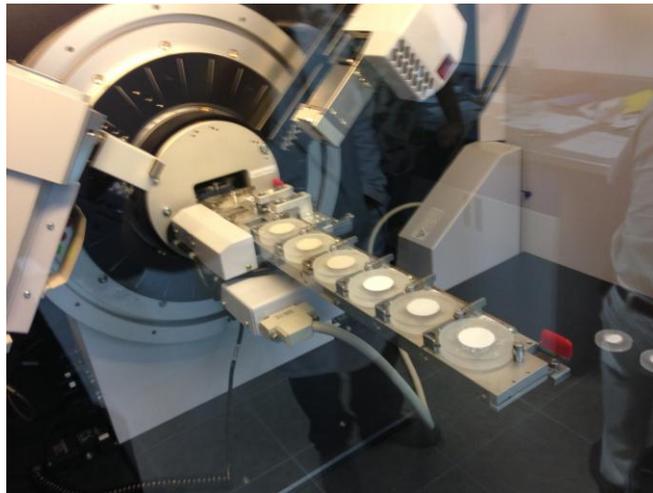


Figura 4.22 Prueba de Difracción de Rayos X.

4.9 Pruebas de Auto-Limpieza Mediante Mediciones de Reflectancia Difusa.

Se realizaron pruebas de auto-limpieza mediante mediciones de Reflectancia Difusa aplicando la teoría de Kubelka-Munk (Espectrofotómetro Varian, Cary 5000 UV-Vis-NIR), microscopia electrónica de barrido (SEM), microscopia electrónica de transmisión (TEM) propiedades texturales (S_{BET} , Autosorb iQ2) y espectroscopia Raman (LabRAM HR HoribaScientific, láser de Nd:YAG).

Las cuales consistieron en manchar en una primera etapa los especímenes de cada una de las combinaciones de concreto fotocatalítico y concreto simple con pintura textil rojo carmesí a una concentración de 25 ppm como se muestra en la Figura 4.23.



Figura 4.23 Manchado de concreto con pintura vegetal color rojo carmesí primera etapa (25 ppm).

Se expusieron los cilindros manchados con pintura textil color rojo carmesí durante 4 horas el día 24 de marzo de 2014 a partir de las 13:00 horas hasta las 17:00 teniendo una radiación solar promedio de 750 W/m^2 [31], se tomaron lecturas a cada 2 horas teniendo como lugar de exposición la Universidad Autónoma de Querétaro Campus aeropuerto ubicado en Carretera a Chichimequillas (Figura 4.25), Ejido Bolaños, Querétaro, Qro. Se evaluó la capacidad de auto-limpieza mediante mediciones de Reflectancia Difusa aplicando la teoría de Kubelka-Munk (Espectrofotómetro Varian, Cary 5000 UV-Vis-NIR).



Figura 4.24 Espectrofotómetro Varian, Cary 5000 UV-Vis-NIR



Figura 4.25 Exposición de concreto a la radiación solar primera etapa (25 ppm).

En la segunda etapa se volvieron a manchar los cilindros de concreto fotocatalítico pero se aumentó la concentración de pintura vegetal de color rojo carmesí de 25 ppm a 100 ppm (Figura 4.26) y se expuso a la radiación solar durante 4 horas el día 31 de Marzo de 2014 a partir de las 13:00 horas hasta las 17:00 (Figura 4.27) y se tomaron lecturas a cada 2 horas teniendo como lugar de exposición la Universidad Autónoma de Querétaro Campus aeropuerto y se evaluó la capacidad de auto-limpieza mediante mediciones de Reflectancia Difusa.



Figura 4.26 Manchado de concreto con pintura vegetal color rojo carmesí segunda etapa (100 ppm).



Figura 4.27 Exposición de concreto a la radiación solar segunda etapa (100ppm).

Posteriormente se dejaron expuestos al sol durante 3 días en el techo del centro multidisciplinario de la UAQ campus aeropuerto (Figura 4.28) y al cabo del tiempo se tomaron mediciones de reflectancia difusa.



Figura 4.28 Exposición de concreto a la radiación solar durante 3 días segunda etapa (100ppm)

Para la tercera etapa se volvieron a manchar los cilindros de concreto fotocatalítico pero esta vez con azul de metileno (Figura 4.29) y se expuso a la radiación solar durante 4 horas el día 7 de Abril de 2014 a partir de las 13:00 horas hasta las 17:00 y se tomaron lecturas a cada 2 horas teniendo como lugar de exposición la Universidad Autónoma de Querétaro Campus aeropuerto.



Figura 4.29 Manchado de concreto con azul de metileno.

CAPITULO V. RESULTADOS Y DISCUSION

5.1. Propiedades Físicas del agregado fino.

En la Tabla 5.1 se muestran las propiedades físicas del agregado fino en la que se puede inferir que es una arena parcialmente saturada y con un potencial de absorción alto.

Tabla 5.1 Resultado de propiedades físicas de la arena.

Arena	
Contenido de humedad	4.23%
Adsorción	14.85%
Densidad	2.45 gr/cm ²
Módulo de finura	2.6

La densidad de la arena resultó de 2.45 gr/cm², la cual es esperada para materiales de la Región. El módulo de finura del agregado fino fue de 2.6 se encuentra dentro de los parámetros permitidos para la elaboración de concreto según la norma que van de 2.3 a 3.1 éste es un índice de la finura del agregado, entre mayor sea el módulo de finura, más grueso será el agregado, este parámetro del agregado fino es útil para estimar las proporciones de agregados finos y gruesos en las mezclas de concreto.

5.2 Propiedades Físicas del agregado grueso.

En la Tabla 5.2 se muestran las propiedades físicas del agregado grueso en la que se observa que el contenido de humedad es prácticamente despreciable de tan sólo 1.01% por lo tanto se puede decir se tiene una grava prácticamente seca

Tabla 5.2 Resultado de propiedades físicas de la grava.

Grava	
Contenido de humedad	1.01%
Adsorción	1.97%
Densidad	2.82 gr/cm ³
Pesos Volumétricos	1522.40 kg/m ³

El valor obtenido de la densidad fue de 2.82 gr/cm³ que es relativamente alto comparado con los materiales pétreos de la región lo cual quiere decir que es un material muy duro y que tiene baja tendencia a absorber agua, el potencial de absorción resultó de 1.97% del total en peso de agregado lo que implica que la grava tiene la capacidad de absorber agua casi el 2% de su peso.

En la Tabla 5.3 se observan los pesos volumétricos compactos secos de la grava obtenidos en el laboratorio mediante el método mencionado en la sección 4.2.3 se utilizó tamaño máximo nominal de ½” con el fin de tener un mejor manejo de la mezcla y el colado en cilindros de 5 cm de diámetro por 10 de altura.

Tabla 5.3 Peso volumétrico compacto de la grava.

Peso Volumétrico compacto de la grava						
Peso del recipiente+ material (kg)	Peso del recipiente (kg)	Peso neto del material (kg)	Volumen del recipiente (m³)	PVSH	% w	P.V.C.S.
				(kg/m³)		(kg/m³)
18.562	3.840	14.722	0.0096	1535.621	0.985	1520.647
18.550	3.840	14.710	0.0096	1534.369	0.985	1519.407
18.625	3.840	14.785	0.0096	1542.193	0.985	1527.154
Prom=				1537.394	Prom=	1522.403

El peso volumétrico compacto y seco resulto de 1522.40 kg/m³ el peso volumétrico es alto porque al tener un tamaño nominal relativamente bajo como lo es 12.5 mm el peso volumétrico aumenta ya que se tienen menos vacíos entre partículas.

5.3. Dosificación del Concreto.

Con base en los datos obtenidos de las pruebas efectuadas a los agregados y los datos propuestos para el concreto, se utilizó el método de volúmenes propuesto por: *(ACI 211.1-91) Standard Practice for Selecting Proportions for Normal Heavyweight, and Mass Concrete.*

Se eligió un revenimiento para pavimentos y losas de 25 a 75 mm ver Tabla 4.3.1 se utilizó tamaño máximo nominal de agregado grueso de (1/2") 12.5 mm ver sección 4.3.2, para la cantidad de agua de mezclado se utilizó la tabla 4.3.3 y resulto de 199 litros para un metro cúbico de concreto.

Estas cantidades de agua de mezclado se emplean para calcular factores de cemento en mezclas de prueba. Son cantidades máximas de agregados gruesos angulares, razonablemente bien formados y con granulometría dentro de las límites de especificaciones aceptadas.

El siguiente punto es establecer la relación agua-cemento, con la resistencia propuesta de $f'c=200 \text{ kg/cm}^2$ o 20Mpa (ver tabla 4.3.4) y se obtiene una relación de 0.69 para concreto sin aire incluido.

Con la relación agua/cemento y la cantidad de agua se calculó el contenido de cemento necesario para un metro cúbico de concreto según la sección 4.3.5.

$$\frac{199}{C} = 0.69 \rightarrow \frac{199}{0.69} = 288.40 \text{ kg} \quad (10)$$

El siguiente calculo es determinar el volumen del agragado grueso para esto se utiliza la Tabla 4.3.6 teniendo como parámetros necesarios el módulo de finura que resultó de 2.60 (ver Tabla 5.1) y el tamaño máximo del agregado grueso de 12.50 mm (ver sección 4.2) por lo tanto el volumen del agregado grueso varillado en seco por volumen unitario de concreto es de 0.57.

Los volúmenes están basados en agregados en condiciones de varillado en seco, como se describe en la norma ASTM C29 para peso unitario de agregado. Estos volúmenes se han seleccionado a partir de relaciones empíricas para producir concreto con un grado de trabajabilidad adecuado a la construcción reforzada común.

Con el valor del volumen de grava por unidad de volumen de concreto y el peso volumétrico seco y compacto obtenido en la sección 4.2.3, se determina el parámetro G (Peso de la grava en kg) utilizando expresión (7) en donde el peso volumétrico compacto seco de la grava es de 1522.40 kg/m³ (ver Tabla 5.2)

$$Pg = (0.57)(1522.4) = 867.76 \text{ kg/m}^3 \quad (11)$$

Como ya se conocen los pesos del cemento, grava y agua, así como la densidad de los agregados pétreos (ver Tablas 5.1 y 5.2) el resto es el volumen de arena, por lo tanto se calculó el volumen de arena utilizando la expresión (8) sustituyendo los valores tenemos:

$$Va = 1000 - \left(\frac{288.40}{3.15} + \frac{199}{1} + \frac{867.76}{2.82} \right) = 401.72 \text{ m}^3 \quad (12)$$

Para conocer el peso de la arena se utilizó la expresión (9) en donde la densidad de la arena se muestra en la Tabla 5.1

$$Pa = (401.72)(2.45) = 984.21 \text{ kg} \quad (13)$$

Se procedió a corregir por humedad justo antes de la preparación de la mezcla así que se obtuvieron testigos de humedad de la arena utilizando la expresión (1).

$$\%w_a = \frac{297.18 \text{ gr} - 268.19 \text{ gr}}{268.19 \text{ gr}} \times 100 = 10.80 \% \quad (14)$$

También se calculó el contenido de humedad de la grava el cual resultado de:

$$\%w_g = \frac{572.72 \text{ gr} - 568.19 \text{ gr}}{568.19 \text{ gr}} \times 100 = 0.80\% \quad (15)$$

Para la corrección por humedad se utilizaron las capacidades de absorción de los materiales que se muestran en las tablas 5.1 y 5.2 para arena y grava respectivamente.

En la Tabla 5.4 se muestra el contenido de agua de los materiales pétreos justo antes de hacer la mezcla así como la capacidad de absorción de los mismos.

Tabla 5.4 Agua libre en agregados.

ARENA	GRAVA
% w = 10.80	% w = 0.80
% abs. = 14.85	% abs. = 1.97
% W libre = -4.05	% W libre = -1.17

Como se puede observar en la tabla 5.4 el porcentaje de absorción es mayor al contenido de agua en ambos casos, en consecuencia se tiene un déficit de agua, es decir los materiales tienden a absorber agua calculada para el mezclado, por lo que fue necesario hacer un ajuste en las proporciones.

En la Tabla 5.5 se muestra la corrección por humedad de los componentes de la mezcla dependiendo la pérdida debido a su capacidad de absorción y el contenido de agua.

Tabla 5.5 Corrección por humedad.

Componente de la mezcla	Corrección por humedad	Peso corregido
Cemento	= 288.40 kg	= 288.40 kg
Agua	= 199 + (0.0117)(199)+(0.0405)(199)	= 209.38 lt
Arena	= 984.21 - (0.0405)(984.21)	= 944.34 kg
Grava	= 867.76 - (0.0117)(867.76)	= 857.60 kg

Como se observa en la Tabla 5.5 la corrección de humedad consistió en agregar agua que se estaba perdiendo debido a la absorción de los agregados pétreos.

5.4 Resultados de Ensaye de Cilindros a Compresión Simple.

En la figura 5.1 se muestran los resultados de las pruebas de compresión simple en donde se graficaron los días de curado contra la resistencia promedio obtenida de los ensayos para cada una de las combinaciones.

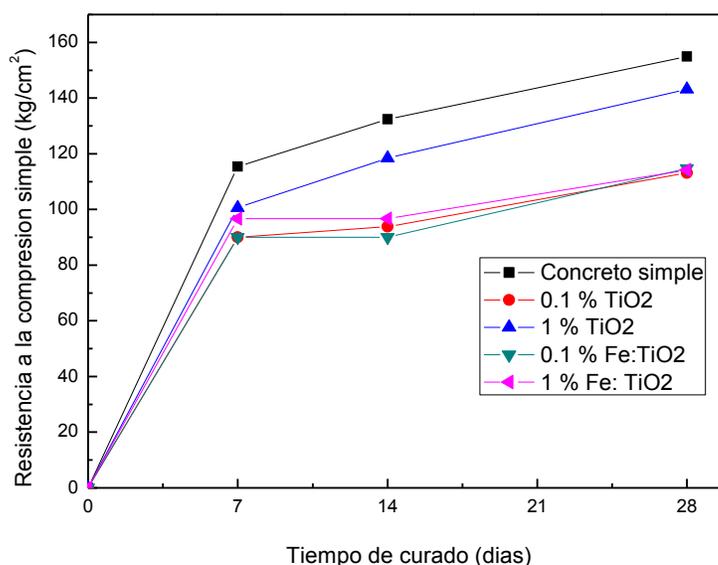


Figura 5.1 Grafica de tiempo de curado contra resistencia a la compresión simple.

Como se puede ver en la Figura 5.6 la resistencia a la compresión simple se ve reducida en consecuencia de la adición del agente fotocatalítico, por lo que se puede decir que el agente fotocatalítico tiene una influencia directa en las propiedades mecánicas del concreto.

En la Tabla 5.4 se muestran la reducción de resistencia en porcentaje del concreto modificado con respecto al concreto común utilizado como patrón.

Tabla 5.6 Porcentaje de reducción de resistencia.

Concreto fotocatalítico (proporciones)	Reducción de la resistencia (%)
0.1 % TiO ₂	26.95
1 % TiO ₂	7.55
0.1% Fe:TiO ₂	25.91
1 % Fe:TiO ₂	26.27

Como se puede observar en la Tabla 5.4 en todas las combinaciones realizadas se presenta una reducción en la resistencia lo cual tiene una explicación simple ya que el dióxido de titanio y el dióxido de titanio dopado con hierro no son aglutinantes como lo es el cemento y por lo tanto no aportaron ganancia en la resistencia.

5.5 Resultados de la caracterización de los materiales por Difracción de Rayos X (XRD).

La caracterización de los materiales se elaboró por difracción de rayos X (XRD) de $20 < 2\theta < 80^\circ$ con tamaño de paso de 0.01° (XRD, Bruker D8 Advance) en la Figura 5.2 se muestran los resultados de la Difracción de Rayos X.

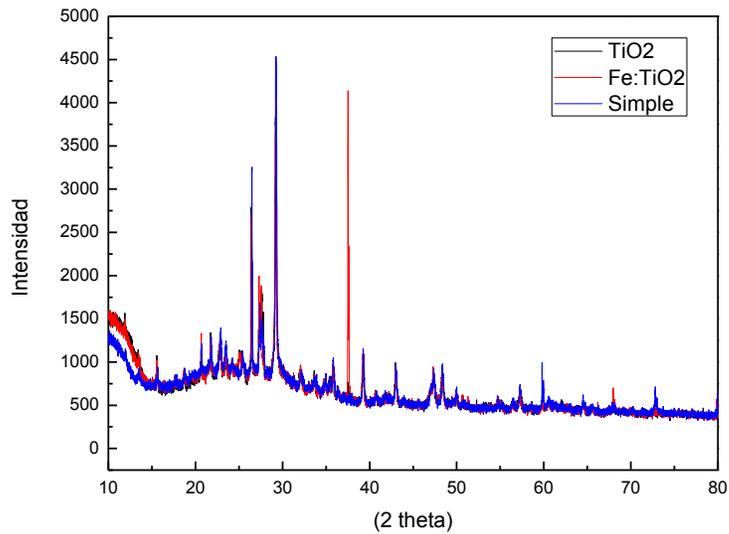


Figura 5.2 Comparativa de Difracción de rayos X a Concreto común (línea azul), concreto modificado con de dióxido de titanio (1%TiO₂) (línea negra) y concreto modificado con dióxido de titanio dopado con hierro (1%Fe:TiO₂) (línea roja).

En la Figura 5.2 se muestra una comparativa de los resultados de la Difracción de Rayos X en la cual se puede observar algunos componentes minerales del concreto como el silicio y el calcio presentes tanto en el cemento como en los materiales pétreos AMCSD [32].

En la Figura 5.3 se muestra un acercamiento para mejor visualización se puede apreciar la presencia de la anatasa (forma mineral del dióxido de titanio) que tiene como pico representativo en 2 theta alrededor de los 25 grados según AMCSD.[32]

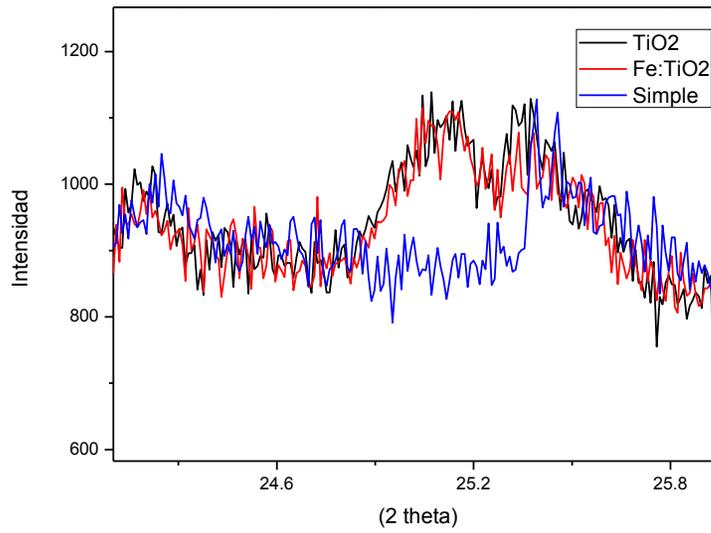


Figura 5.3 Comparativa de Difracción de rayos X a Concreto común (línea azul), concreto modificado con de dióxido de titanio (1%TiO₂) (línea negra) y concreto modificado con dióxido de titanio dopado con hierro (1%Fe:TiO₂) (línea roja) aumentada para mejor visualización.

En la Figura 5.3 se muestra claramente la presencia de anatasa en la superficie de los concretos modificados con el agente fotocatalítico a base nano-partículas de dióxido de titanio a diferencia del concreto simple que no se aprecia pico alguno y con lo cual se comprueba la migración del agente fotocatalítico hacia la superficie del cilindro lo cual asegura que las nanopartículas de dióxido de titanio y dióxido de titanio dopado con hierro están presentes en la superficie del cilindro tanto como lo están dentro de las entrañas de la roca de concreto que los constituye y por lo tanto se asegura que quedarán expuestas al sol para que se lleve a cabo la fotocatalisis

5.6 Resultados de pruebas de Auto-Limpieza Mediante Mediciones de Reflectancia Difusa.

Los resultados para la primera etapa de evaluación en las pruebas de auto-limpieza, la cual consistió en exponer al sol cilindros de concreto manchados con pintura textil color rojo carmesí en una concentración de 25 ppm durante 4 horas; se tomaron mediciones de Reflectancia Difusa aplicando la teoría de Kubelka-Munk mediante Espectrofotómetro Varian, Cary 5000 UV-Vis-NIR desde 200nm hasta 800nm de longitud de onda, se tomaron las siguientes lecturas: Al inicio de la prueba cilindros manchados sin exposición al sol (Tiempo 0), después de 2 horas de exposición a la radiación solar (Tiempo 2hr) y por ultimo a las 4 horas de haber estado expuestos (Tiempo 4 hr).

En la Figura 5.4 se muestra a los cilindros de concreto manchados antes de exponer al sol para los cuales se tomaron mediciones de reflectancia difusa para generar la curva (Tiempo 0hr)



Figura 5.4 Concreto manchado con pintura textil color rojo carmesí a una concentración de 25 ppm antes de exponer al sol (Tiempo 0hr)

En la Figura 5.5 se muestra el proceso de exposición al sol del concreto manchado el cual se llevó a cabo en las instalaciones de la UAQ campus aeropuerto



Figura 5.5 Concreto manchado con pintura textil color rojo carmesí a una concentración de 25 ppm después de estar expuesto al sol durante 2 horas (Tiempo 2 hr)

En las siguientes Figuras de 5.6 a 5.9 se muestran los resultados de las mediciones de reflectancia difusa para el concreto fotocatalítico manchado con pintura textil color rojo carmesí en una concentración de 25 ppm durante 4 horas.

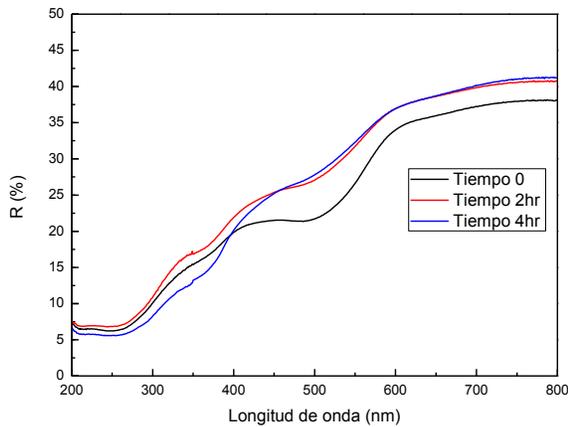


Figura 5.6 Grafica de espectrofotometría (%Reflectancia difusa) para Concreto modificado con 0.1 % TiO_2

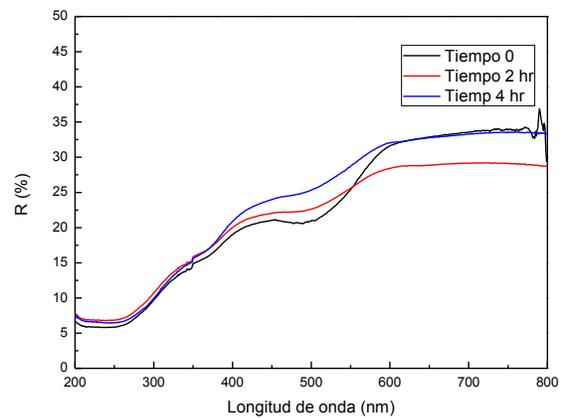


Figura 5.7 Grafica de espectrofotometría (%Reflectancia difusa) para Concreto modificado con 0.1 % Fe:TiO_2

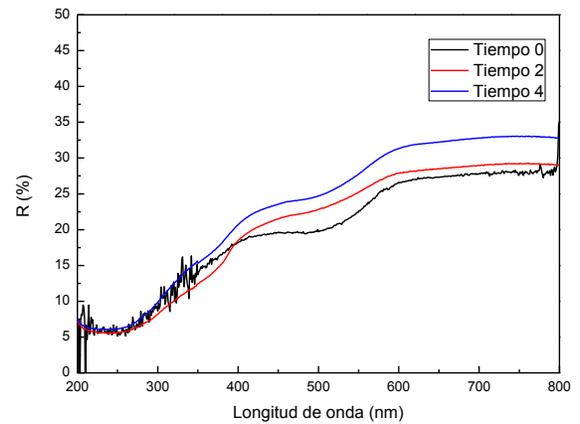
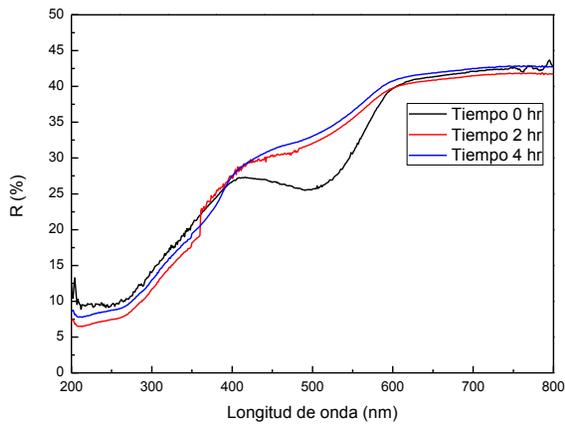


Figura 5.8 Grafica de espectrofotometría (%Reflectancia difusa) para Concreto modificado con 1 % TiO₂

Figura 5.9 Grafica de espectrofotometría (%Reflectancia difusa) para Concreto modificado con 1 % Fe:TiO₂

En las Figuras anteriores se puede observar en la (línea negra) Tiempo 0hr el desarrollo de una pendiente en la curva entre las longitudes de onda 400-600 nm, la cual se refiere a la pendiente característica del color.

En la Figura 5.10 se muestran los cilindros de concreto tras haber estado expuestos al sol durante 4 horas.



Figura 5.10 Concreto manchado con pintura textil color rojo carmesí a una concentración de 25 ppm después de estar expuesto al sol durante 4 horas (Tiempo 4 hr)

Como se puede ver en la Figura 5.10 los cilindros se aprecian parcialmente limpios de pintura por lo que también se comprueba visualmente la eficiencia del agente fotocatalítico al cabo de 4 horas que duró la prueba.

En la Tabla 5.7 se muestra el análisis del proceso de auto limpieza en porcentaje de reflectancia obtenido en cada medición y se calcula el porcentaje de recuperación en base al cociente de la lectura inicial entre la lectura final.

Tabla 5.7 Porcentaje de Recuperación de concreto manchado con pintura textil a una concentración de 25ppm.

Proporciones	% Reflectancia			% Recuperación
	Tiempo (0 hr)	Tiempo (2 hr)	Tiempo (4 hr)	
0.1 % TiO ₂	20	26	27.5	72.73
1 % TiO ₂	20	22.5	25	80.00
0.1 % Fe/TiO ₂	25	30	32.5	76.92
1 % Fe/TiO ₂	20	22.5	25	80.00

En la Tabla 5.7 se muestra el porcentaje de Reflectancia medido en la zona de luz visible con longitudes de onda desde los 400 nm hasta los 600 nm que es propiamente donde se desarrolla el cambio de pendiente en la curva reflectancia causado por efecto de la pintura textil. En la Figura 5.11 se muestra la representación gráfica de la mancha y la degradación gradual del color respecto al tiempo de exposición solar.

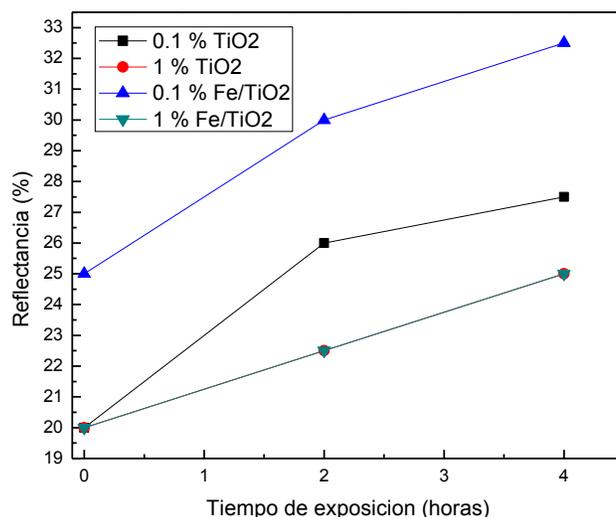


Figura 5.11 Grafica de porcentaje de Reflectancia vs Tiempo de exposición para concreto fotocatalítico manchado con pintura textil a una concentración de 25 ppm.

En la Figura 5.11 se muestra el porcentaje de reflectancia con respecto al tiempo medido a lo largo de la prueba, en donde se observa un claro aumento en el porcentaje de reflectancia, es decir en cuanto más tiempo permanece en contacto con el sol se refleja mayor cantidad de luz lo que implica que se estuvo desvaneciendo gradualmente la mancha, también se aprecia que para las proporciones de 1 % de TiO₂ y 1% de Fe/ TiO₂ se observa un comportamiento similar.

En la Figura 5.12 se muestra el porcentaje de recuperación, es decir que tanto se degradó la mancha; obtenido a partir del cociente de la lectura inicial (concreto

manchado) y la lectura final (concreto manchado después de haber estado expuesto al sol durante 4 horas).

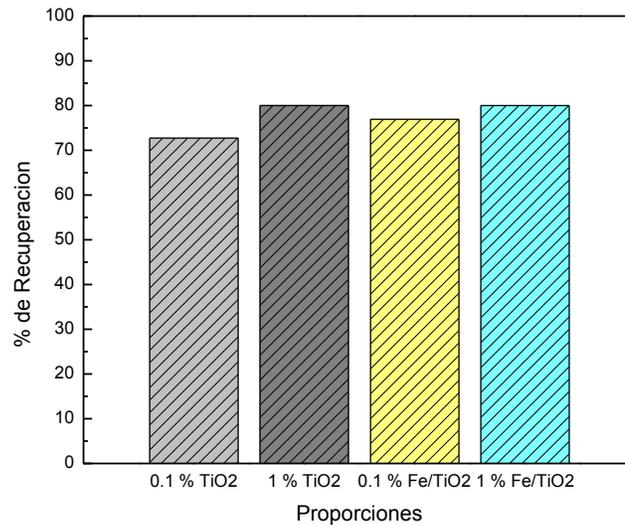


Figura 5.12 Grafica de porcentaje de Recuperación de concreto manchado con pintura textil a una concentración de 25 ppm.

Como se puede observar en la Figura 5.12 hay un empate en 80 % en el mayor porcentaje de recuperación entre los cilindros de concreto con proporciones de 1% de agente fotocatalítico por lo tanto a mayor cantidad de TiO_2 y Fe/TiO_2 la mancha de pintura se desvanece más rápido que los cilindros con menos cantidad de agente fotocatalítico.

Para la segunda etapa de la prueba de auto limpieza los resultados de la espectrofotometría en la cual los cilindros de concreto fueron manchados con pintura textil color rojo carmesí a una concentración mayor (100 ppm).

En las Figuras 5.13, 5.14, 5.15 y 5.16 se muestran los resultados de las mediciones de reflectancia difusa para el concreto fotocatalítico manchado con pintura textil color rojo carmesí en una concentración de 100 ppm durante 4 horas.

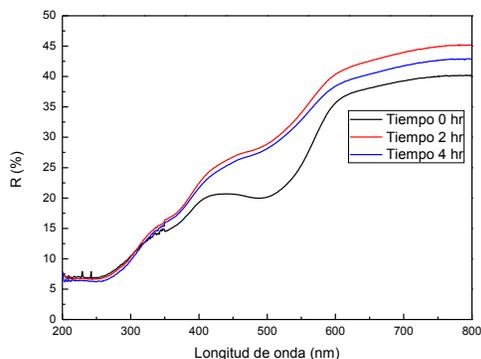


Figura 5.13 Grafica de espectrofotometría (% Reflectancia difusa) para Concreto modificado con 0.1 % TiO_2 manchado con pintura textil a 100 ppm

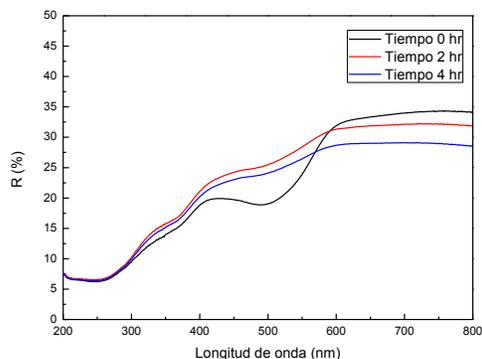


Figura 5.14 Grafica de espectrofotometría (% Reflectancia difusa) para Concreto modificado con 0.1 % Fe:TiO_2 manchado con pintura textil a 100 ppm

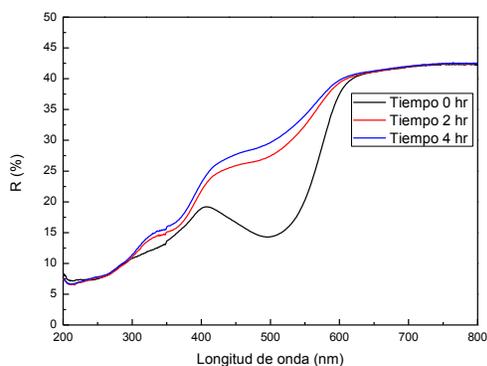


Figura 5.15 Grafica de espectrofotometría (% Reflectancia difusa) para Concreto modificado con 1 % TiO_2 manchado con pintura textil a 100 ppm

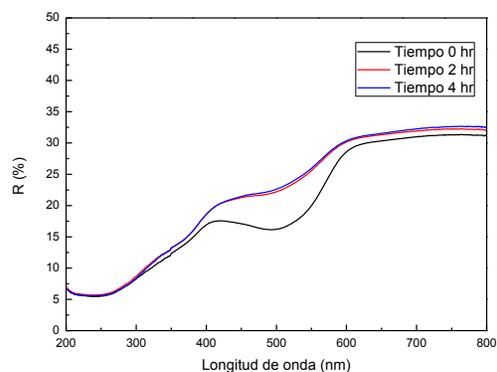


Figura 5.16 Grafica de espectrofotometría (% Reflectancia difusa) para Concreto modificado con 1 % Fe:TiO_2 manchado con pintura textil a 100 ppm

En las Figuras anteriores se puede observar una pendiente del color más prolongada lo cual es debido a que la mancha ahora es 3 veces más potente.

En la Tabla 5.8 se muestra el análisis del proceso de auto limpieza en porcentaje de reflectancia obtenido en cada medición y se calcula el porcentaje de recuperación en base al cociente de la lectura inicial entre la lectura final.

Tabla 5.8 Porcentaje de Recuperación de concreto manchado con pintura textil a una concentración de 100 ppm.

Proporciones	% Reflectancia			% Recuperación
	Tiempo (0 hr)	Tiempo (2 hr)	Tiempo (4 hr)	
0.1 % TiO ₂	18	27.5	29	62.07
1 % TiO ₂	14	27.5	30	46.67
0.1 % Fe/TiO ₂	18	23	25	72.00
1 % Fe/TiO ₂	14	21	22	63.64

En la Tabla 5.8 se muestra el porcentaje de Reflectancia medido en la zona de luz visible con longitudes de onda desde los 400 nm hasta los 600 nm (rango donde se desarrolla el cambio de pendiente debido al color) para los cilindros manchados con pintura textil a una concentración de 100 ppm.

En la Figura 5.17 se muestra la representación gráfica de la mancha y la degradación gradual del color respecto al tiempo de exposición solar para la segunda etapa de prueba.

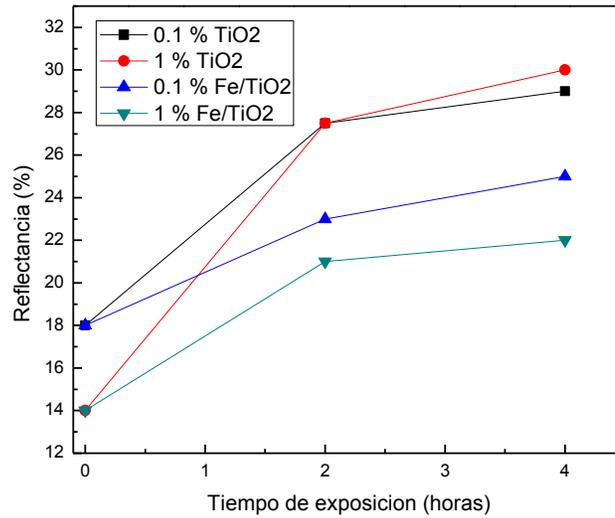


Figura 5.17 Grafica de porcentaje de Reflectancia vs Tiempo de exposición para concreto fotocatalítico manchado con pintura textil a una concentración de 100 ppm.

En la Figura 5.17 se puede apreciar que debido a que se manchó a una concentración 3 veces mayor se obtuvieron porcentajes de reflectancia iniciales menores a 20 % lo cual implica un reto mayor en cuestión de auto limpieza.

En la Figura 5.18 se muestra el porcentaje de recuperación obtenido de la segunda etapa de la prueba.

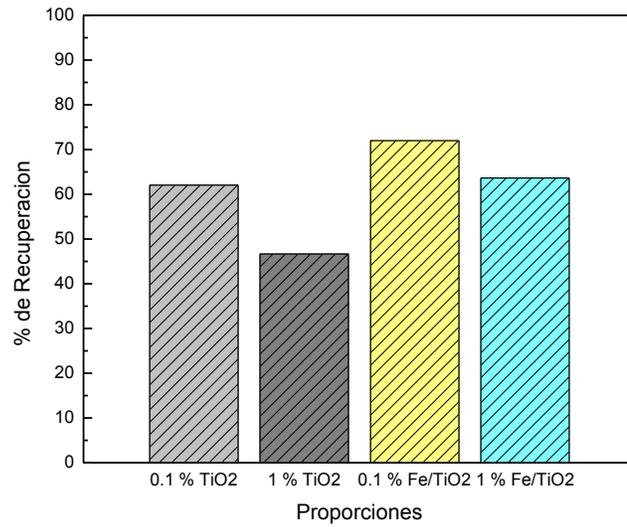


Figura 5.18 Grafica de porcentaje de Recuperación de concreto manchado con pintura textil a una concentración de 25 ppm.

Como se puede observar en la Figura 5.18 el porcentaje de recuperación no rebasa del 75% lo cual es comprensible debido a que la concentración de la mancha ahora es mayor, también se aprecia que para éste caso la mayor recuperación la tienen los cilindros con agente fotocatalítico dopado es decir, las combinaciones 1% y 0.1% de Fe/TiO₂

CAPITULO VI. CONCLUSIONES

A lo largo del desarrollo de este trabajo, fue posible recabar resultados que nos permiten comprobar que la hipótesis propuesta en el capítulo I, es verdadera, así como el cumplimiento tanto del objetivo general como de los específicos, a partir de aquí se puede concluir lo siguiente:

Fue posible desarrollar superficies auto-limpiables a base de concreto mezcladas con dióxido de titanio (TiO_2) y dióxido de titanio dopado con hierro (Fe/TiO_2).

Se comprobó la migración del fotocatalizador de la matriz del concreto a la superficie mediante pruebas de Difracción de Rayos X (XRD) al comprobar que se encuentra la anatasa un mineral característico del dióxido de titanio en la superficie de los cilindros.

Las características mecánicas del concreto modificado con dióxido de titanio y dióxido de titanio dopado con hierro se vieron afectadas por una reducción en la resistencia a la compresión axial de 26.95 % para el caso del concreto con proporción 0.1 % TiO_2 , con relación a un concreto simple con la misma dosificación usado como patrón. La combinación de 1% TiO_2 tuvo una reducción en la resistencia de 7.55%, la combinación de 0.1% Fe/TiO_2 perdió 25.91% y la combinación de 1% Fe/TiO_2 se vio reducida en 26.27 %, por lo que se puede decir que la combinación más óptima estructuralmente hablando es de la combinación de concreto con 1% de dióxido de titanio en su forma pura.

En base a los resultados de auto-limpieza se demostró que al cabo de 4 horas de exposición a la radiación solar se logró eliminar casi por completo manchas de pintura textil a diferentes concentraciones: 25 ppm para la primera etapa y 100 ppm para la segunda etapa, se monitoreo en intervalos de 2 horas mediante mediciones de reflectancia difusa con espectrofotómetro en donde se consiguieron porcentajes de recuperación de hasta el 80 % sólo en 4 horas de

exposición lo que visiblemente se muestra casi limpio con lo que se comprueba su eficacia en auto limpieza de superficies expuestas al sol.

Perspectivas a futuro

El uso de materiales para la construcción con propiedades de purificación de aire y auto-limpieza son una buena alternativa para resolver el problema de contaminación del aire.

Sin embargo, el proceso de producción del concreto fotocatalítico en la actualidad es costoso, una perspectiva hacia el futuro éxito de éste tipo de procesos es seguir trabajando en modificar la síntesis, encontrando una mejor opción para la reducción de costos y así resulten económicamente atractivos.

Una opción a corto plazo es el uso de dichos catalizadores como recubrimiento interior evitando la erosión como se da en construcciones monumentales.

Futuras líneas de investigación.

- Trabajar en pruebas de medición de la purificación del aire en laboratorio y en campo.
- Estudiar la influencia del intemperismo sobre el material fotocatalítico.
- Análisis costo-beneficio con respecto a la utilización de materiales fotocatalíticos para la construcción

REFERENCIAS

- [1] OCDE (2013), Evaluaciones de la OCDE sobre el desempeño ambiental: México, OECDN Publishing
- [2] F. Rico, R. López, E. Jaimes 1ra Edición, *Daños a la salud por contaminación atmosférica*, Universidad Autónoma de México, Instituto literario, Toluca, México 1999, ISBN: 968-835-570-4
- [3] A. Parker, *Industrial air pollution Handbook*, McGraw-Hill Book Company, London UK, 2001 ISBN: 84-291-7464-8
- [4] C Cárdenas., J.I.Tobón, C García., J Vila. *Functionalized building materials: Photocatalytic abatement of NOx by cement pastes blended with TiO₂ nanoparticles*. Construction and Building Materials.
- [5] C. Poole, F. Owens, *Introduction to nanotechnology*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, USA, 2003
- [6] T. Shelley, *Nanotechnology, New promises, New dangers*, Ed. Zed Books, New York, USA, 2006, ISBN: 84-96356-86-8
- [7] Yu, Q.L. & Brouwers H.J.H. (2011) *Indoor air purification using heterogeneous photocatalytic oxidation*. Part I: Experimental study.
- [8] Callister, W., *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*, ed. E.R. S.A. 2007
- [9] Lackhoff M, Prieto X, Nestle N, Dehn F, Photocatalytic activity of semiconductor-modified cement-influence of semiconductor type and cement ageing, Applied Catalysis B: Environmental 2003.
- [10] Kittel, C., *Introducción a la Física del Estado Sólido*. 2003: Reverté.
- [11] Feynman, R., *Física Volumen III: Mecánica Cuántica*. 1987: Addison-Wesley Iberoamericana.
- [12] Krishnan P, Zhang MH, Yu L, Feng H. (2012). Photocatalytic degradation of particulate pollutants and self-cleaning performance of TiO₂-containing silicate coating and mortar.
- [13] Kaneko, M. and Okura I. (2002). *Photocatalysis: Science and Technology*.: Kodansha-Springer.

- [14] Lasa, H., Serrano B., and Salaiques M. (2005)., Photocatalytic Reaction Engineering Springer.
- [15] Cole-Hamilton, D.J. and R.P. Tooze, Homogeneous catalysis-Advantages and problems, in Catalyst Separation, Recovery and Recycling. 2006, Springer: Netherlands.
- [16] A. Maury, N. De Belie. Estado del arte de los materiales a base de Cemento que contiene TiO₂: propiedades auto limpiantes 2010.
- [17] T. Umebayashi, T. Yamaki, S. Yamamoto, A. Miyashita, S. Tanaka, T. Sumita, K Asai, (2003). Sulfur-doping of rutile-titanium dioxide by ion implantation: Photocurrent spectroscopy and first-principles band calculation studies, Journal of Applied Physics.
- [18] (ACI 211.1-91) Standard Practice for Selecting Proportions for Normal Heavyweight, and Mass Concrete.
- [19] ASTM C566 - 2013 Standard Test Method for Total Evaporable Moisture Content of Aggregate by Drying Estados Unidos.
- [20] ASTM C128 - 2012 Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), and Absorption of Fine Aggregate Estados Unidos
- [21] ASTM C29 / C29M - 2009 Standard Test Method for Bulk Density ("Unit Weight") and Voids in Aggregates, Estados Unidos.
- [22] ASTM C136 - 2006 Standard Test Method for Sieve Analysis of Fine and Coarse Aggregates Estados Unidos.
- [23] ASTM C127 - 2012 Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), and Absorption of Coarse Aggregate, Estados Unidos
- [24] ASTM C1138M - 2012 Standard Test Method for Abrasion Resistance of Concrete (Underwater Method) Estados Unidos
- [25] K. Esquivel, R. Nava, A. Zamudio-Méndez, M. Vega González, O.E. Jaime-Acuña, L. Escobar-Alarcón, J.M. Peralta-Hernández, B. Pawlec, J. L. G. Fierro. Microwave assisted synthesis of (S) Fe/TiO₂ systems: Effects of synthesis conditions and dopant concentration on photoactivity. Applied Catalysis B: Environmental, 140– 141 (2013) 213– 224.

- [26] ASTM-C-192- 2002 Standard Practice for Making and Curing Concrete Test Specimens in the laboratory Estados Unidos
- [27] ASTM-C-617 -1998, Standard Method of Capping Cylindrical Concrete Specimens. Estados Unidos.
- [28] ASTM-C-039-2002, Standard Test Method for Compressive Strength of Cylindrical Concrete Specimens Estados Unidos.
- [29] ASTM E4-14 2001 Standard Practices for Forces Verification of Testing Machines Estados Unidos
- [30] Jianhua Chen, Maosheng Yao, Xiaolin Wang. Nanopart Res (2008) 10:163
- [31] Levresse, G., Cruzabeyro-Lopez, J., Trillta, J., Perez-Enriquez R., Kotzarenko, A., Carrillo-Chavez, A., Centro de Geociencias, Metoestación, UNAM. (http://132.248.185.112/CurrentMonitorHTML/Medicion_actual.htm)
Fecha de consulta: 24/03/14
- [32] American Mineralogist Crystal Structure Database Fuente:
<http://geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php> Fecha de Consulta: 10/04/14
- [33] Jianhua Chen, Maosheng Yao, Xiaolin Wang. Nanopart Res (2008) 10:163

APENDICE A

A. 1 Difracción de rayos X (XRD)

Los rayos-X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda; del orden de los espacios interatómicos de los sólidos.

Cuando un haz de rayos-X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos-X (figura A.1).

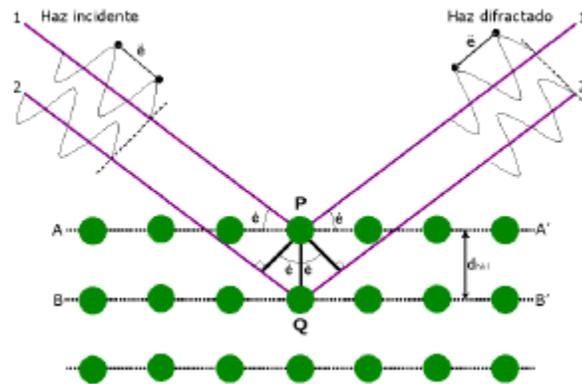


Figura. A.1 Dispersión de Rayos X.

La difracción de rayos x tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la *Ley de Bragg*, que relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Esta ley se presenta a continuación expresión (1):

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{Sen}\theta \quad (1)$$

donde:

d = Distancia entre los planos de la red en la dirección de incidencia.

θ = Ángulo entre el haz incidente y la superficie del cristal.

n = Orden de la difracción.

λ = Longitud de onda.

Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad.

Un patrón de difracción de rayos X se obtiene de hacer un barrido del ángulo de 2θ y medir la intensidad de la radiación especular mediante un contador electrónico. Cuando el máximo es un sólo pico angosto, indica la presencia de un alto grado de cristalinidad (material monocristalino), con más de un pico el material es policristalino, mientras que un pico muy ancho, indica que el material es amorfo, como se puede observar en la figura A.2 [33].

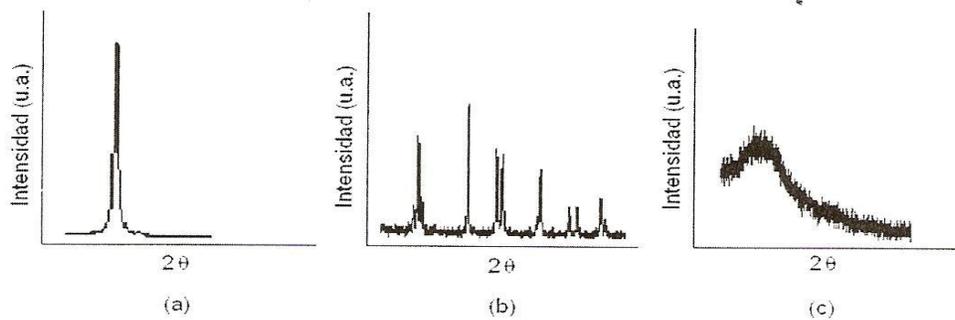


Figura A.2 Patrones de difracción: (a) Material monocristalino, (b) material policristalino y (c) material amorfo.

Las muestras deben ser:

- Polvo fino policristalino.
- Material policristalino compacto soportado (láminas delgadas).
- Material policristalino con forma irregular.

APENDICE B

Physical properties of concrete modified with TiO₂ to obtain self-cleaning surfaces

Hernández-Rodríguez M¹, Esquivel-Escalante K²

[#] *Facultad de Ingeniería, UAQ, Cerro de las Campanas, C.P. 76000 Santiago de Querétaro, Qro., México*

¹ e-mail: martin_98_12@hotmail.com

² e-mail : karen.esquivel@uaq.mx

Abstract— Currently, the environment undergoes a series of alterations, including changes in the chemical composition of the air that we breath, thus becomes indispensable research in new materials for building, in order to develop the ability to reverse the process of contamination from human activities, referring specific to air pollution. Therefore the purpose of the research is to create a new material that is able to attack the pollutants through advanced oxidation reactions by photocatalysis, which it is possible to transform harmful substances from the environment into other totally innocuous and to have properties of self-cleaning.

The work consist of the elaboration of common concrete based on ACI's method [1], and elaboration of modified concrete with nanoparticles of TiO₂ and Fe/TiO₂ [2] in proportions of 1% and 0.1% w/w. The concrete cylinders were made in molds of 5 cm diameter and 10 cm height [3], and were tested for simple compression at 7, 14 and 28 days of curing [4]. X-ray diffractions tests were also carried out to verify the chemical components and the migration of nanoparticles of TiO₂ and Fe/TiO₂ on the surface of the specimen.

The strength of concrete cylinders common was compared with the photocatalytic concrete cylinders to verify the influence on the compression strength by the addition of TiO₂ and Fe/TiO₂ nanoparticles. The results show that simple compression strength is reduced by 7% in the 1%TiO₂ mixture, but in the 0.1% TiO₂ mixtures there were a gain in simple compression strength of 2.5%.

Based on the results obtained it can be said that the photocatalytic agent has a direct influence on the resistance to simple compression considering a better option the proportion 1% of TiO₂ by weight because it has minimum reduction of resistance, there is also migration of nanoparticles at the surface at both concentrations evidenced by XRD and the result of spectrophotometry test shows that the concrete is completely self-cleaning when exposed to solar radiation.

I. INTRODUCTION

At present the environment, suffers a series of alterations, including changes in the chemical composition of the air we breathe, a situation aggravated in developing countries; magnitude such that it is possible to identify it as one of the greatest threats ever plagued the biological environment.[5] Environmental pollution is called to the presence in the environment of any agent (physical, chemical or biological) or a combination of these in concentrations that are harmful to health, safety or welfare of the population; likewise, they can be harmful to plant or animal life [5]

Legislation and environmental measures are increasingly putting emphasis on removing unwanted organic contaminants in air. Organic compounds volatile chemicals can act as environmental pollutants and pose a hazard public health. These substances can be chemically destroyed (mineralized), or treated by adsorption, incineration or condensation. In this sense, phase photocatalysis gas is one of the advanced oxidation techniques that have been investigated in recent 20 years for the treatment of contaminated air from various sources.

Air pollution may cause conditions such as burning in the eyes and nose, irritation and itching of the throat and respiratory problems. A certain level of concentration and after a certain exposure time, certain air pollutants are extremely dangerous and may cause serious problems and even death

Today, much of the scientific global research focuses on the study and understanding of nanotechnology in fields as diverse as the area of health, materials engineering, environment and electronics, among others. The properties of materials and Nano scale technologies been shown to be superior to the properties of the equivalent macroscopic or microscopic therefore have large benefits are gradually being incorporated into the daily life of human beings

Photocatalysis is included in the wide world of engineering materials, It is a radiation-activated catalysis where certain highly profitable chemical reactions occur in areas such as environmental remediation; in this sense, photocatalysts may degrade organic compounds in certain concentrations, harmful to the environment such as CO₂, NO_x, SO_x, VOC's, bacteria.

To understand the phenomenon of photocatalysis on semiconductor material, it is necessary to conceptualize the relationship of intermediate electrical properties between conductors and electrical insulators. The electrical characteristics of semiconductors are very sensitive to the presence of small concentrations of impurity atoms, which should control for applications such as the manufacture of integrated circuits

The electronic structure of a semiconductor is characterized by three energy bands: the valence band, the conduction band and the band gap [10]

The band gap is the energy difference between the highest valence band lowest point and the conduction band. At 0 K the conductivity is zero for all states of the valence band are filled, while all states in the conduction band are vacant. When the temperature is increased, electrons are thermally excited from the valence band to the conduction band, leaving a hole in the valence band and thus creating what is called an electron-hole pair. Both electrons in the conduction band as vacancies or gaps left behind in the valence band contribute to the electrical conductivity [6].

For the specific case of a semiconductor such as titanium dioxide (TiO₂) to excite electrons from the valence band to the conduction band, it is necessary radiation having a wavelength equal to or less than 387.5 nm, the length of wavelength region corresponding to ultraviolet (UV) [7]. Then, to excite the electrons of TiO₂ by electromagnetic radiation irradiating the semiconductor with sufficient UV-A radiation, which is between 320 nm and 400 nm, [8].

Furthermore TiO₂ applications are limited by two problems:

a) Low effectiveness due to the rapid recombination of electron-hole pair generated picture.

b) It can effectively absorb only 3% to 4% of solar radiation, and this is determined by the band gap of the material. [9]

To solve the deficiencies of capturing visible light in titanium dioxide in pure form, a method used is to add impurities to the semiconductor in order to change its electrical properties for our case will be added as dopant Fe since the dimensions of radios are similar ionic therefore produces a good integration in the crystal structure also achieves a reduction in the bandwidth in order to be activated with visible sunlight [10]

Due to the above mentioned characteristics of TiO₂, allowing its application as either a covering or as part of the matrix of concrete in different structural elements for the elimination of inorganic and organic compounds present in the air or on the surface of the structural element containing it.[11]

Thus it is indispensable research into new materials for building; with the purpose of develop the ability to reverse the process of contamination from human activities, referring specifically to air purification and removal of surface impurities

Therefore the purpose of the research is to create a new material that is able to attack the pollutants through advanced oxidation reactions by photocatalysis, which it is possible to transform harmful substances from the environment into other totally innocuous and to have properties of self-cleaning.[11]

II. METHODOLOGY

Physical properties of fine aggregate

The physical properties of the components of concrete are necessary data and metering of the components specific to the defined conditions.

Aggregates

The physical properties of the aggregates as mentioned are important in determining the mix design and establish the quantities of material for the manufacture of concrete , these properties are volumetric weight , absorption, moisture content , grain size, density.[1]

Moisture Content and Absorption Arena

The moisture content was determined calculated quantity of water from the material at the time of use, this data was obtained at various times , to perform each of the tests of the material quality, Absorption is the ability of the material to retain moisture and therefore does not change with time unless the material structure is impaired. [12]

$$\%w = \frac{P_w - P_s}{P_s} \times 100$$

where:

P_w = weight of material under field conditions

P_s = constant weight material in dry condition

P_{ss} = Weight of material condition of saturated surface dry .

% w = Percentage of moisture

Density Arena

Calibration of the flask

A volumetric flask of 500 cm³, which was washed and dried was used, the weight determined under these conditions.

The weight of the flask was obtained with water at the level gauging and the water temperature was measured.

Preparation of material

Sample is homogenized to form a cone, is truncated the cone and takes out the method to quartered (the division into four parts to obtain a representative sample of the survey)

A representative sample of approximately 2 kg of material passing the No. 4 sieve (4.75 mm), having quartered the sample was obtained.

Put into the rectangular pan and saturated with water at room temperature for 24 hours.

After saturation time fulfilled, the tray was placed on the grill to dry the material via boiling to ensure that no free water is observed, but note that if moisture is apparent.

To reach the condition of saturated surface dry (SSD).

Wet sand within the truncated cone model was placed to verify the existence of free moisture, compacting 25 times with rammer without pressure in a single layer, then the mold was lifted vertically, this procedure is repeated until to raise mold the sand does not retain the shape of truncated cone 200 gr of sand (SSD) condition and were taken on a tray material was dried until constant weight (dry weight).

Simultaneously 200 gr of sand were placed in condition (SSD) in the flask and calibrated with water to half of its capacity, was placed in a vacuum pump, once all the air proceeded to fill with water to the level gauging was checked again revised its temperature that is not damp the flask in the outside and upper level gauging inside and took his weight [13]

Calculation for determining the relative specific weight (density of the sand):

$$\text{relative specific weight} = \frac{P_s}{(P_s + P_M + \text{water}) - (P_M + m + \text{water})}$$

where:

P_s = Weight of dry material

P_M = Weight of the flask.

m = weight of the sample in condition (S.S.S.)

$(P_s + P_M + \text{water})$ = Weight of dry material to constant weight + weight of the flask with water to level gauging to T degrees.

$(P_M + m + \text{water})$ = weight of flask + material condition (SSD) + water to the level of capacity at T degrees.

Volumetric Weights Arena

To determine the volumetric weight loose and compacted, three tests are performed based on the standard sand as tolerance allows a maximum difference of 10 kg/m³ between any of the results and to obtain an average result, which is the value used to calculate the mix design. [14]

Granulometry of sand

The sieve analysis to identify the size distribution of aggregates and how they organized themselves, is directly related to the porosity of the concrete, also provides important information such as the fineness modulus and fines content (clay and silt) in the material. Another element that contributes to the mix design is the grain size, which will allow us to determine the degree of accommodation of the particles.

The fineness modulus is defined as the sum of the cumulative percentages retained on the screens of the normed standard (ASTM No. 100, 50, 30, 16, 8, 4).

It could consider the fineness modulus weighted average sieve size at which the material is retained, with the few screens from finer shown below is calculated as: [15]

Physical Properties of Gravel

Gravel is basalt source comes from an extrusive gabbro aphanitic gray and is a grinding product has a maximum size of ½ " below each of the mentioned physical properties of the gravel:

Density of gravel

For the parameter of the density of bulk material should have 1000 g of material passing the ½ inch sieve gravel was placed

in an aluminum bowl with water and allowed to saturate for 24 hours at room temperature.

Once saturated material was washed and left in saturated surface dry condition, 500 g of this material were taken and placed into a previously calibrated pycnometer and go gravels dropping to zero height and volume evicted after entering the entire the material in this condition is the volume of the aggregate and to calculate the specific gravity or density the following expression is used. [16]

$$\text{density of gravel} = \frac{P_s}{v}$$

where:

P_s = dry weight of material (gr)

V = evicted Volume (cm³)

Concrete design

Concrete is defined as an artificial stone obtained by a mixture of gravel, sand, water and cement; sometimes other substances (additives) are added to modify some of its properties such as impermeability, durability, fluidity, etc.

The compressive strength is the property that is most often used to establish the quality of the concrete, but should not be overlooked features like water resistance, weathering resistance, durability.

The factors influencing the strength of concrete are the curing conditions, age, characteristics of cement, amount of water mixing, quantity of cement, aggregate characteristics, mixing time and test conditions.

Selection of concrete proportions implies a balance between the economy and the requirements for workability, strength, durability, density and appearance. [1]

Election of the Slump

The slump is the measure of the consistency of the mixtures in terms of reduced height at a given time, of a truncated cone slump of specific dimensions and consistency is a generic term used to indicate the degree of fluidity of the mixture. [1]

For the calculation of the reference values slump set used by (ACI 211.1-91) Standard Practice for Selecting Proportions for Normal Heavyweight, and Mass Concrete.

Maximum size of aggregate

By virtue of that the cylinder size is 5 cm in diameter was chosen maximum aggregate size ½ "(12.5 mm) in order to have a better workability as small cylinders.[1]

Estimation of the amount of mixing water

To determine the amount of water to the reference tables (ACI 211.1-91) are used and the data obtained with slump, maximum aggregate size and the unconfined compressive strength of the desired amount of water is determined.

Selection of the water / cement ratio by weight.

To calculate the water-cement ratio of the reference (ACI 211.1-91) where the water / cement ratio is shown to reach different compressive strength after 28 days was used.

Calculation of the amount of cement

To calculate the cement content by weight is obtained from the water / cement [1]

Estimating the amount of coarse aggregate

To calculate the amount of gravel reference values (ACI 211.1-91) were used starts to calculate from the maximum aggregate size and the fineness modulus

With the value of the volume of gravel per unit volume of concrete and dry-compact weight the parameter G (weight in kg gravel) is obtained

$$Pg = (Vg)(PVCS)$$

where:

Pg = Weight in Kg gravel per cubic meter of concrete.

Vg = volume of gravel.

PVCS = Dry volumetric weight compact gravel.

Estimating the amount of fine aggregate

Fine aggregate. It is the inert material passing the No. 4 sieve (4.75 mm) whose granulometric composition varies only between specified lines. Generally used as fine aggregate, natural sand and artificial.

For the determination of the amount of sand volume use the method that considers volume of water, cement volume, density and weight of the materials as described below by the following equations:[1]

$$Va = 1000 - \left(\frac{Pc}{Dc} + \frac{PA}{DA} + \frac{Pg}{Dg} \right)$$

where:

VA = Volume of sand per m³ of concrete.

Pc = Weight of cement per m³ of concrete.

PA = Weight of water per m³ of concrete.

Pg = Weight of gravel per m³ of concrete.

Dc = Density of cement.

DA = Density of water.

Dg = Density of the gravel.

For the weight of the sand the following formula was used:

$$Pa = (Va)(Da)$$

where:

Pa = Weight of sand per m³ of concrete.

VA = Volume of sand per m³ of concrete.

Da = Density of the sand.

Corrections for moisture absorption

We proceeded to homogenize the material used and by quartering a representative sample of 500 gr in the gravel and 200 gr in the sand was obtained, put to dry in direct heat in round trays, to constant weight and the content is obtained water

The amount of water was changed depending on the absorption capacity [1]

Synthesis of TiO₂ Materials and Fe:TiO₂ by Sol-Gel Assisted Microwave.

The synthesis was performed starting from a molar ratio of titanium tetraisopropoxide 0.04:1.3:160 (TTIP, 97% Aldrich), 2-propanol (JT Baker), water, respectively, under a method stipulated and [17]. The TTIP alcohol solution was carried out under an inert atmosphere at room temperature. During the hydrolysis reaction, the amount of dopant (Fe) corresponding to 0.01 percent by weight (% W) dissolved in 160 mol of water was added.

The suspension formed was heated in microwave equipment Synthos 3000 (AntonPaar) with stirring at medium speed, wherein the process temperature was 215 ° C for 60 minutes and changes were observed in the pressure inside reaction vials , the synthesis is complete, the material obtained was washed, filtered and dried at room temperature for 18 hours and at 80 ° C for 20 hours. Subsequently conducted the sample calcined at 550 ° C for three hours and pulverized in a mortar. [17]

Manufacture of Simple Concrete Specimens with TiO₂ and Fe:TiO₂.

Was prepared concrete into cylinders of 5 cm in diameter and 10 cm height to which they were added 0.1% by weight and 1% of photocatalytic agent.

The design is the group of quantities of materials calculated mass per unit volume of concrete to achieve the desired characteristics.

X-ray tests

Took place tests XRD to verify the photocatalytic agent was migrating to the surface of materials was prepared for X-ray diffraction (XRD) of 20 <2θ <80 ° with a step size of 0.01 ° (XRD, Bruker D8 Advance) [17]

Cylinders tested in simple compression resistance

9 specimens for each of the following combinations were made:

1% TiO₂

0.1% of TiO₂

1% Fe: TiO₂

0.1% Fe: TiO₂

To test them to 7, 14 and 28 days and get the parameters of compressive strength and structural behavior through stress-strain graphs at 28 days. [3,4]

Testing Auto-Cleaning Using Diffuse Reflectance Measurements

Self-cleaning tests which consisted of staining with textile paint red carmine and methylene blue at concentrations of 25 ppm and 100 ppm (to simulate a common spot) all the different concrete mixes as well as photocatalytic concrete material was performed without photocatalytic (ordinary concrete)

It was exposed to solar radiation for different periods of time having as geographic location campus airport the Autonomous University of Querétaro and the ability to self-cleaning was assessed by measurements of Diffuse Reflectance applying the theory of Kubelka-Munk (Spectrophotometer Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR).[17]

III. RESULTS AND DISCUSSION

On Table 1 is shown a physicals properties of sand

TABLE I
PHYSICALS PROPERTIES OF SAND

Fineness modulus	2.6
Moisture content	4.23%
Adsorption	14.85%
Density	2.45 gr-cm ⁻³

The value obtained for the sand was 2.45, which is approximately the expected density for regional materials. The fineness modulus of the fine aggregate was 2.6 and within the permitted parameters for the production of concrete ranging from 2.3 to 3.1. The fineness modulus of the fine aggregate is useful to estimate the proportions of fine and coarse aggregates in concrete mixtures, is partially saturated sand.

Physical Properties of coarse aggregate

Following Table shows the physical properties of the gravel in which it is observed that the moisture content may be negligible because it is very small it can be said practically dry gravel is shown. The water absorption potential resulted only 1.97% small than the total aggregate weight of which means a correction must be made to calculate the moisture content of the mix water.

Physical Properties of coarse aggregate

The Table II shows the physical properties of the gravel in which it is observed that the moisture content is negligible because it is very small it can be said nearly dry gravel is shown. The water absorption potential resulted only 1.97% small than the total aggregate weight of which means a correction must be made to calculate the moisture content of the mix water.

TABLE III
PHYSICAL PROPERTIES OF COARSE AGGREGATE

Moisture content	1.01%
Adsorption	1.97%
Density	2.82 gr-cm ⁻³
Volumetric Weights	1522.40 kg/m ³

The obtained value of the density was 2.82 which is relatively high which means having a low tendency to absorb water and is a very hard material which are favorable for the elaboration of concrete

Test results of x-ray diffraction on the surface of the concrete cylinders

In Figure 5.5 clearly shows the presence of anatase titanium dioxide and doped titanium dioxide iron (black and red lines respectively).

Fig. 1. A sample line graph using colors which contrast well both on screen and on a black-and-white hardcopy

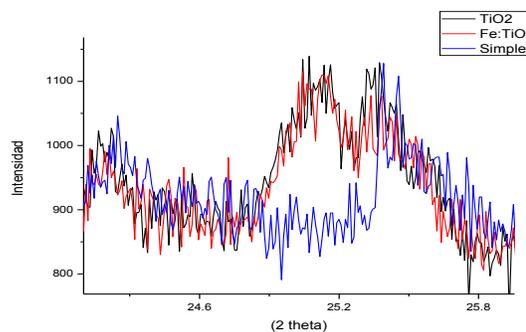


Fig. 2. Comparison of X-ray diffraction to ordinary concrete, concrete modified with 1% titanium dioxide (1% TiO₂) and concrete modified with 1% titanium dioxide doped with iron (1% Fe: TiO₂) (augmented to better viewing)

With which it we can said that the nano-particles incorporated into concrete migrated to the surface and be in contact with visible light, rain and other factors that make the photocatalysis.

Test results of compression strength

Concrete cylinders of 5 cm in diameter and 10 cm were made with the following proportions by weight of 0.1% TiO₂, 0.1% Fe: TiO₂, 1% TiO₂ and 1% Fe: TiO₂ these were tested in simple axial compression to 7, 14, 28 days of curing in a universal machine FORNEY Brand Model LT-1150 with capacity of 150 Tons calibrated to a uniform loading rate from 1.35 to 1.4 kg-cm⁻² per second, using flat plate surface as required by the standards ASTM E 4 and the results are shown in the following figure.

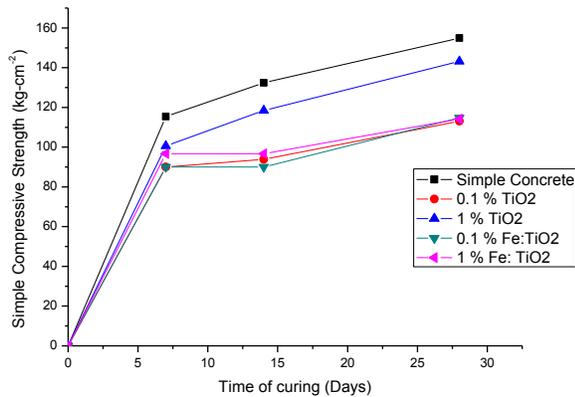


Fig. 2. Curing time graph resistance against axial compression

It can be seen that the compressive strength is reduced when we adding the nano-particles of photocatalytic agent.

Is presented the percentage decrease of photocatalytic concrete resistance in the figure below with respect to traditional concrete

TABLE III
PERCENTAGE OF STRENGTH REDUCTION

Photocatalytic concrete (proportions)	Strength reduction (%)
0.1 % TiO ₂	26.95
1 % TiO ₂	7.55
0.1% Fe:TiO ₂	25.91
1 % Fe:TiO ₂	26.27

It can be seen that for all combinations of photocatalytic agent there is a loss of resistance and is to be expected because titanium dioxide is not a binding agent that could provide resistance gain.

Test Result Self-Cleaning Using Diffuse Reflectance Measurements.

The results of photo spectrometry of a slick red carmine concentration of 100 ppm textile paint with a time of 4 hours exposure shown below (see Fig. 3 Fig. 4 Fig. 5 Fig 6)

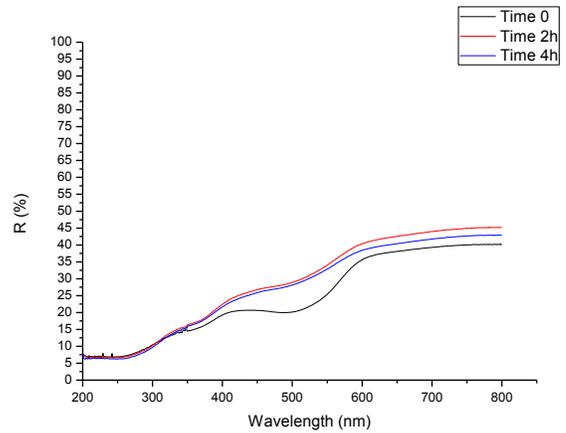


Fig. 3. Wavelength graph at x-axis against the percentage reflectance at y-axis for 0.1 % TiO₂

In Fig 3 the line is noted with black color to concrete ratio of 0.1% TiO₂ which was stained with a solution of carmine red textile paint at a concentration of 100 ppm (See Fig 7), the red line is the same cylinder exposed to sunlight for a period of 2 hours from 13:00 hours to 15:00 hours and the blue line for period from 15:00 hours to 17:00 hours (See Fig 7), at the Autonomous University of Queretaro “airport campus” for the first 2 hours can clearly see that the color gradient is smoothed between the range 400 to 600nm

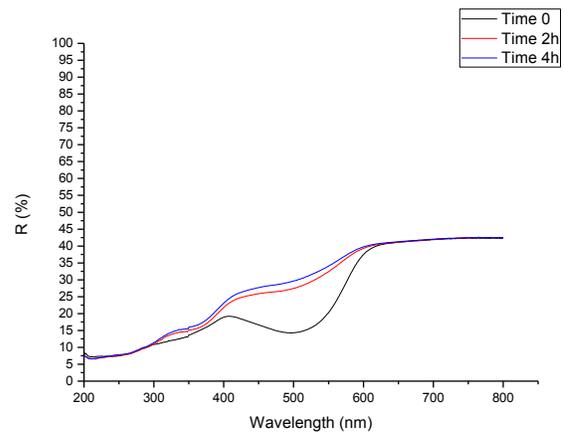


Fig. 4. Wavelength graph at x-axis against the percentage reflectance at y-axis for 1 % TiO₂

In Fig 4 the line is noted with black color to concrete ratio of 1% TiO₂ which was stained with a solution of carmine red textile paint at a concentration of 100 ppm, the red line is the same cylinder exposed to sunlight for a period of 2 hours from 13:00 hours to 15:00 hours and the blue line for period from

15:00 hours to 17:00 hours at the Autonomous University of Queretaro “airport campus” for the first 2 hours, the slope representative red color between 400 and 600 nm wavelength disappears

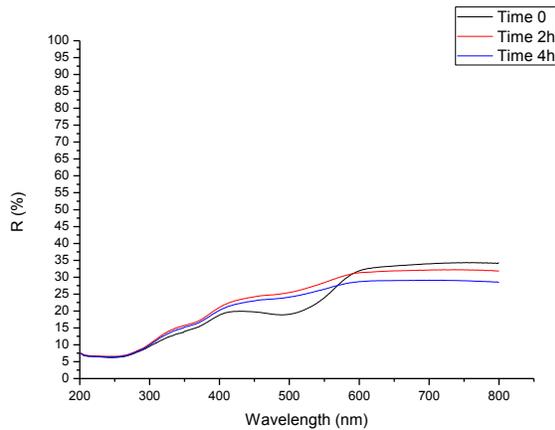


Fig. 5. Wavelength graph at x-axis against the percentage reflectance at y-axis for 0.1 % Fe:TiO₂

In Fig 5 the black line is for the concrete with ratio of 0.1% Fe:TiO₂ which was stained with a solution of carmine red textile paint at a concentration of 100 ppm, the red line is the same cylinder exposed to sunlight for a period of 2 hours from 13:00 hours to 15:00 hours and the blue line for period from 15:00 hours to 17:00 hours at the Autonomous University of Queretaro “airport campus” it can be seen that in the wavelength range 700 to 800 nm are recorded lower values than those shown before exposing but ranges between 400 to 600 nm it can be seen that the slope characteristic color is softened

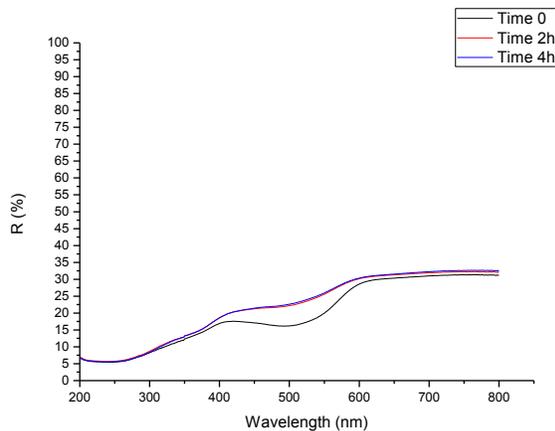


Fig. 6. Wavelength graph at x-axis against the percentage reflectance at y-axis for 1 % Fe:TiO₂

On Fig 6 it can be seen that there was no significant change between lines 2 hours and 4 hours of exposure are practically spliced, which means that the 2 last hours were not efficient because the ultraviolet radiation was lower



Fig. 7. Stained concrete with textile painting carmine red to a concentration 100 ppm (before exposure)



Fig. 8. Stained concrete with textile painting carmine red color to a concentration 100 ppm (after 4 hours of exposure)

IV. CONCLUSION

Based on the results obtained it was possible to develop self-cleaning surfaces with concrete mixed with titanium dioxide (TiO₂) and titanium dioxide doped with iron (Fe: TiO₂) photocatalysts migration of the concrete matrix to the surface was checked by testing X-ray diffraction to find that there is the presence of anatase a mineral from of titanium dioxide. In terms of the mechanical characteristics of concrete modified with titanium dioxide and titanium dioxide doped with iron were affected by a reduction in resistance to axial

compression of 26.95% for the case of concrete with proportion of 0.1% TiO₂, relative to a simple concrete with the same design as the pattern, the combination of 1% TiO₂ had a reduction in resistance of 7.55%, the combination of 0.1% Fe : TiO₂ lost 25.91% and the combination of 1% Fe: TiO₂ was reduced by 26.27%, so that one can say that the most optimal combination in structural terms is in concrete combination with 1% titanium dioxide in its pure form (1 % TiO₂)

Based on the self-cleaning results showed that after 4 hours of exposure to solar radiation from 13:00 to 17:00 completely was cleaned the stain carmine red textile paint to a concentration of 100 ppm the cleaning result can be seen to the naked eye and was monitored at intervals of 2 hours by diffuse reflectance measurements with a spectrophotometer where the graphs showing an increase in the reflectance of about 10% on the slope characteristic color ranging from 400 to 600 nm, i.e. the color disappears after being exposed to photosynthesis for a period of 4 hours.

ACKNOWLEDGMENT

At the Faculty of Engineering of the Autonomous University of Querétaro for all the support in the research work, to soil mechanics laboratory of the Faculty of Engineering for the facilities provided to carry out the tests, also the Environmental Sciences laboratory for the support and facilities and to Dr. Karen Esquivel Escalante for the advices and review of the project.

REFERENCES

- [1] (ACI 211.1) Standard Practice for Selecting Proportions for Normal Heavyweight, and Mass Concrete (1991).
- [2] K. Esquivel, R. Nava, A. Zamudio-Méndez, M. Vega González, O.E. Jaime-Acuña, L. Escobar-Alarcón, J.M. Peralta-Hernández, B. Pawlec, J. L. G. Fierro. Microwave assisted synthesis of (S)Fe/TiO₂ systems: Effects of synthesis conditions and dopant concentration on photoactivity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 140– 141 (2013) 213– 224.
- [3] ASTM-C-617, Standard Method of Capping Cylindrical Concrete Specimens, (1998)
- [4] ASTM-C-109, Test for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars, (1999)
- [5] R. D. Ross, *La industria y la contaminación del aire*, 1er ed, México, 1998.
- [6] Roy, S., M.S. Hegde, and G. Madras, *Catalysis for NOx abatement*. *Applied Energy*, 2009, 86: 2283-2297.
- [7] Kittel, *C.Introducción a la Física del Estado Sólido*. 2003: Reverté.
- [8] Feynman, R., *Física Volumen III: Mecánica Cuántica*. 1987: Addison-Wesley Iberoamericana.
- [9] Dong Hyun Kim, Duck-Kyun Choi, Sun-Jae Kim, Kyung Sub Lee (2008) *Catalysis Communications* 9: 654.
- [10] G. Gonzalves, M.k. Lenzi, O.A.A. Santos, L.M.M. Jorge (2006). *Journal of Non-Crystalline Solids* 352, 3697.
- [11] Cárdenas C., Tobón J.I., García C., Vila J. Functionalized building materials: Photocatalytic abatement of NOx by cement pastes blended with TiO₂ nanoparticles. *Construction and Building Materials*.
- [12] ASTM C566 - 2013 Standard Test Method for Total Evaporable Moisture Content of Aggregate by Drying USA
- [13] ASTM C128 - 2012 Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), and Absorption of Fine Aggregate, USA
- [14] ASTM C29 / C29M - 2009 Standard Test Method for Bulk Density ("Unit Weight") and Voids in Aggregate USA
- [15] ASTM C136 - 2006 Standard Test Method for Sieve Analysis of Fine and Coarse Aggregates USA
- [16] ASTM C127 - 2012 Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), and Absorption of Coarse Aggregate, USA
- [17] K. Esquivel, R. Nava, A. Zamudio-Méndez, M. Vega González, O.E. Jaime-Acuña, L. Escobar-Alarcón, J.M. Peralta-Hernández, B. Pawlec, J. L. G. Fierro. Microwave assisted synthesis of (S)Fe/TiO₂ systems: Effects of synthesis conditions and dopant concentration on photoactivity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 140– 141 (2013) 213– 224.