

2014

“DESARROLLO DE SUPERFICIES AUTO-LIMPIABLES PARA
LA INDUSTRIA DE LA CONSTRUCCIÓN A BASE DE TiO₂
DOPADO CON Fe Y S MEDIANTE EL METODO DE SOL-GEL
ASISTIDO POR MICROONDAS.”

Autor: Alma Rosa Zamudio Méndez.

Nombre de la tesis:
“DESARROLLO DE SUPERFICIES AUTO-LIMPIABLES
PARA LA INDUSTRIA DE LA CONSTRUCCIÓN A BASE
DE TiO₂ DOPADO CON Fe Y S MEDIANTE EL MÉTODO
DE SOL-GEL ASISTIDO POR MICROONDAS.”

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de

INGENIERO CIVIL

Presenta:

Alma Rosa Zamudio Méndez



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería



“DESARROLLO DE SUPERFICIES AUTO-
LIMPIABLES PARA LA INDUSTRIA DE LA
CONSTRUCCIÓN A BASE DE TiO_2 DOPADO
CON Fe Y S MEDIANTE EL MÉTODO DE SOL-
GEL ASISTIDO POR MICROONDAS.”

TESIS

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

INGENIERO CIVIL

Presenta:

Alma Rosa Zamudio Méndez

Dirigido por:

Dra. Karen Esquivel Escalante

Centro Universitario
Querétaro, Qro.
Septiembre 2014
México

RESUMEN

Debido a las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 , una de sus principales aplicaciones es sobre materiales de construcción como recubrimiento para generar superficies auto-limpiables, ya que dichas construcciones por estar en constante exposición a la contaminación atmosférica, estas modifican su estética cambiando de color y llegan a ser fuente de acumulación de elementos biológicos de potencial daño a la salud humana [1].

Se ha buscado mejorar la propiedad foto activa del TiO_2 , ya que reacciona en su estado puro únicamente ante los rayos UV, pero éstos, al formar parte solo del 3% del espectro solar no se obtiene el resultado deseado; por ello y queriendo ampliar su factibilidad se ha encontrado que una manera de activar sus propiedades con luz visible es dopando con cualquier elemento ya sea metálico o no metálico, como por ejemplo el hierro (Fe) y azufre (S), pudiendo lograr una reducción de la banda prohibida (*band gap*) de 3.0 eV. Haciendo así que el mismo medio ambiente, el cual proporciona lluvia y luz solar [1] sean herramientas clave durante el proceso de auto-limpieza. [2-3].

El método utilizado en la elaboración del dióxido de titanio es el de sol-gel a partir de Tetra Isopropóxido de Titanio (TTIP) como agente precursor donde se añade una solución acuosa con el dopante (Fe o S) que ayudará a reducir la banda prohibida y permitir que el efecto fotocatalítico del TiO_2 se pueda obtener con luz visible

Una vez que se obtiene el gel buscamos la forma de alterar su estructura cristalina específica, morfología y área superficial sometiendo la solución a un tratamiento térmico mediante Microondas a temperaturas de 180° y 250° . Ambos por periodos de 30 y 60 min. Obteniendo así el recubrimiento en forma sólida para aplicarse sobre una superficie de uso común en la construcción para foto degradar contaminantes presentes en el aire o sobre las mismas superficies mediante una simple exposición al sol.

(Palabras clave:)

(Fe, S) TiO_2 , FOTOCATÁLISIS, MICROONDAS, SOL-GEL, AUTOLIMPIABLE.

AGRADECIMIENTOS

No soy especial aficionada del sentimentalismo, sin embargo considero necesario expresar en esta hoja, mi más sincera gratitud a esas personas que queriendo o no me socorrieron para culminar esta, mi primera aportación al mundo de la ciencia que por muy relevante o modesta que pudiera parecer, es sin duda un cúmulo de estímulos y buenas intenciones.

A Dios primero que a nadie y que nada.

A mis muy amados padres, quienes siempre me han protegido y animado en mis momentos más sombríos, gracias.

A mi hermanita, por siempre ayudarme, auxiliarme y rescatarme, gracias.

A mi asesora, por supuesto, por su estoica paciencia al enseñarme todo lo referente a este trabajo, y esperar que llegara a mí la inspiración, especiales gracias.

Y a quien estuvo a mi lado, cortando, midiendo, ensuciando, etc. y sobre todo acompañándome durante el tiempo necesario, gracias.

ÍNDICE

RESUMEN	3
AGRADECIMIENTOS	4
ÍNDICE DE ECUACIONES	7
ÍNDICE DE ILUSTRACIONES	8
I. INTRODUCCION	9
II. REVISION DE LITERATURA	14
2.1. CONCRETO.	14
2.2. PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DEL CEMENTO.	18
2.3 DETERIORO ESTÉTICO DEL CONCRETO	20
2.4. MÉTODOS USUALES DE LIMPIEZA EN SUPERFICIES CON BASE DE CONCRETO/CEMENTO.....	24
2.5 DIÓXIDO DE TITANIO.	27
2.6. DIÓXIDO DE TITANIO COMO MÉTODO DE AUTOLIMPIEZA EN SUPERFICIES POROSAS A BASE DE CEMENTO.....	29
2.7. ANTECEDENTES Y GENERALIDADES.....	31
2.7.2. MICROONDAS.....	33
III.OBJETIVOS E HIPÓTESIS.....	37
3.1. OBJETIVO GENERAL	37
3.2. OBJETIVOS PARTICULARES	38
3.3. HIPÓTESIS.....	38
IV.METODOLOGÍA	39
4.1. SÍNTESIS DE TiO_2	39
4.2. ESPECÍMENES DE CONCRETO.	40
4.3. MÓDULO DE FINURA DE LA ARENA.....	42
4.4. DOSIFICACIÓN DEL CONCRETO.....	44
4.5. PRUEBAS DE AUTOLIMPIEZA.....	51
4.6. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA.	51
V.RESULTADOS Y DISCUSION	52
5.1. GRANULOMETRÍA EN ARENA.	52
5.2.DOSIFICACIÓN DEL CONCRETO.	54
5.3.DOSIFICACIÓN DE CONCRETO PARA ELABORACIÓN DE ESPECÍMENES.....	57
5.4.CARACTERIZACIÓN FÍSICA DEL CATALIZADOR.	57
5.5 PRUEBAS DE AUTO LIMPIEZA	61
5.6.ABSORCIÓN DEL COLORANTE ORGÁNICO.....	70
VI. CONCLUSIONES	74
VII. COMENTARIOS FINALES	75
VIII. REFERENCIAS	77
IX. APÉNDICE.....	82
9.1 TÉCNICA DE REFLECTANCIA DIFUSA (DRIFTS).....	82
REFERENCIAS.	85
10. Artículo Publicado	

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades de los elementos químicos del cemento.....	20
Tabla 2. Algunos de los principales contaminantes del aire, que afectan las superficies de concreto	21
Tabla 3. Velocidad de calentamiento en microondas para distintos tipos de sustancias	35
Tabla 4. Velocidad de calentamiento en microondas para distintos tipos de sólidos.	35
Tabla 5. Números de mallas para agregados finos.	43
Tabla 6. Revenimientos Recomendados para diversos tipos de construcciones. (ACI Manual de Concreto).....	44
Tabla 7. Tamaños de Agregados gruesos.	45
Tabla 8. Requerimientos aproximados de agua de mezclado y contenido de aire para diferentes revenimientos y tamaños máximos del agregado. (ACI Manual de Concreto, tabla 5.3.3).....	46
Tabla 9. Correspondencia entre la relación de agua /cemento y la resistencia a la compresión del concreto. (ACI Manual de Concreto, tabla 5.3.4 a y 5.3.4 b)	48
Tabla 10. Volumen de agregado grueso por volumen unitario de concreto. (ACI Manual de Concreto, tabla 5.3.6).	49
Tabla 11. Granulometría en arena para el cálculo del módulo de finura.	52
Tabla 12. Estimación del agregado fino.	55
Tabla 13. Ajuste por el contenido de humedad del agregado.	55
Tabla 14. Ajustes por agua.....	55
Tabla 15. Dosificación en kg.	55
Tabla 16. Dosificación en kg	57
Tabla 17. Microimágenes SEM de TiO ₂ , Fe y S:TiO ₂ sintetizados a 215°C.....	58
Tabla 18. Microimágenes TEM, donde a) es TiO ₂ sintetizado a 215°C por 30' y calcinado a 550°C por 3 hrs. y b) es S:TiO ₂ sintetizado a 215°C por 60' calcinado a 550°C por 3 hrs.	59
Tabla 19. Tabla que muestra la reflectancia de las 3 diferentes pruebas durante las 10 hrs de exposición solar.....	69
Tabla 20. Longitud de penetración de jugo en muestras.....	71
Tabla 21. Peso de polvo retirado en muestras.	73

ÍNDICE DE ECUACIONES

$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{e}^- + \text{h}\nu$	(1).....	28
$\%w = \frac{\text{Peso inicial} - \text{Peso seco}}{\text{Peso seco}} \cdot 100$	(2).....	43
$\text{PIC} = \text{Peso Inicial} + \%w \cdot 100$	(3).....	43
$\text{PSLC} = \text{Peso seco lavado} - \text{charola}$	(4)	43
$\text{Error de pesada} = \frac{\text{Peso seco lavado} - \text{Suma total}}{\text{Peso seco lavado}} \cdot 100$	(5).....	43
$\% \text{ de Limos y Arcillas} = \frac{\text{P. I. C.} - \text{P. S. L. C.}}{\text{P. I. C.}} \cdot 100$	(6).....	44
$\text{P. I. C.} = \text{Peso inicial corregido}$	(7)	44
$\text{P. S. L. C.} = \text{Peso seco lavado corregido}$	(8)	44
$\text{Módulo de finura} = \frac{\% \text{ de retenidos acumulados}}{100}$	(9).....	44
$K-M = 1 - R^2 \cdot R \cdot h\nu^{1/2}$	(10) ..	¡Error! Marcador no definido.
$\%R = \frac{t_0}{t_8} \times 100$	(11).....	67
$\text{IRI} = \frac{n_2^2 - n_1^2}{n_2^2 + n_1^2}$	(12).....	82
$1 - R_\infty^2 = k_s = \epsilon \cdot c_s$	(13).....	83
$\log R_{\text{stand}} = \log R + \log R_{\text{stand}} \propto \epsilon \cdot c_s$	(14).....	83
$c = c_{te} + s \cdot \log R$	(15)	84

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1.a) Escultura de concreto de Adrián Villar Rojas, Serpentine Sackler Gallery de Londres, b) Tecnológico de Monterrey México, diseñado por Tadao Ando, 2013, c) Puente San Juan del Río, Querétaro, d) Postes de concreto para alumbrado público.	13
Ilustración 2. Método experimental.....	40
Ilustración 3. Prueba solar.....	51
Ilustración 4. Características del concreto empleado.	56
Ilustración 5. Resultados de Band Gap, Área Superficial y Diámetro de poro.....	58
Ilustración 6. Modelo XRD de los tres tipo de catalizadores: S:TiO _{2,y} Fe:TiO ₂ al 0.1%, al 0.01% y al 0.005% así como TiO ₂ simple.....	60
Ilustración 7. Espectroscopía Raman para los catalizadores TiO ₂ , Fe: TiO ₂ , y S:TiO ₂	61
Ilustración 8. Imagen del espectrofotómetro Varian, Cary 5000 UV-Vis utilizado..	62
Ilustración 9. Esfera de integración.	62
Ilustración 10. Fotografías de cilindros de concreto rebanados para iniciar muestreo. Los rojos son aquellos contaminados con jugo de arándano donde se medirá la autolimpieza, los blancos son después de 8 horas de exposición al sol	64
Ilustración 11. % de Reflectancia Difusa de un concreto impregnado con TiO ₂ (Degussa P25) y manchado jugo de arándano como colorante orgánico.	66
Ilustración 12. %Reflectancia vs. Longitud de onda (nm) en muestras simples (TiO ₂) como fotocatalizador, contaminado con jugo de arándano como colorante orgánico y expuesto al sol por 10 hrs.	66
Ilustración 13. %Reflectancia vs. Longitud de onda (nm) en muestras S:TiO ₂ como fotocatalizador, contaminado con jugo de arándano como colorante orgánico y expuesto al sol por 10 hrs.	67
Ilustración 14. %Reflectancia vs. Longitud de onda (nm) en muestras (Fe: TiO ₂) como fotocatalizador, contaminado con jugo de arándano como colorante orgánico y expuesto al sol por 10 hrs.....	68
Ilustración 15. Resultados de descolorización (%R _i /%R ₀) durante el tiempo (hrs) de exposición a fotodegradación para los 3 distintos tipos de polvos.	69
Ilustración 16. . Fotografías de corte de las muestras para mostrar el total de absorción.....	72
Ilustración 17. Fotografías del proceso de raspado de las muestras después de realizar las pruebas solares.....	74
Ilustración 18. Fenómenos de reflexión de la radiación sobre un material: (a) especular, (b) irregular y (c) particulado (Fenómeno de reflectancia difusa).....	83
Ilustración 19. Esquema del camino óptico del haz IR en el accesorio diseñado para la medida de espectros IR de reflectancia difusa (DRIFTS.....	85

I. INTRODUCCION

A la tierra la podemos entender como un sistema en equilibrio. Es decir, que está compuesta de un sin número de partes o elementos que tienen relaciones muy complejas entre sí e intercambian materia, energía e información. Cada parte depende de muchas otras, y no puede existir ninguna de ellas aisladamente. La tierra es un sistema natural que incluye a los continentes, a los océanos y a la atmósfera; juntos forman un espacio donde habitan todos los seres vivos que se conoce como biósfera [1].

Como acabamos de explicar los sistemas suelen estar constituidos por unidades, éstas por elementos y éstos, a su vez, se construyen a partir de ciertos materiales. De este modo, se entiende por sistema constructivo el conjunto de elementos y unidades de un edificio que forman una organización funcional con una misión constructiva común, sea ésta de sostén (estructura) y protección de espacios habitables (cerramientos), de obtención de confort (acondicionamiento) o de expresión de imagen y aspecto (decoración) [2].

Cada constructor y proyectista debe considerar 3 fases de equivalente importancia [3].

1. El proyecto en sus formas estéticas
2. El proyecto en sus aspectos estático-constructivos.
3. El proyecto en sus problemas físicos de la construcción.

Pues cuando estos 3 aspectos no se consideran por igual, la defectuosa calidad física da lugar a circunstancias antihigiénicas para el hombre, elevadas pérdidas de energía opuestas a la economía, altos precios de costo y averías y desperfectos en las construcciones.

Es por lo anterior que se requiere de un diseño, para lo cual se debe atender a las exigencias funcionales de cada uno de los elementos que componen al sistema y

a las acciones exteriores que van a sufrir y sus reacciones en éste, ya sea un edificio, una casa, una fachada, un muro, un elemento estructural, etc., además de tener en cuenta la variedad de materiales que se utilicen, en función de sus calidades, cualidades y de su vulnerabilidad.

Los sistemas constructivos en nuestra zona geográfica y en nuestra cultura tecnológica, se basaron casi exclusivamente, hasta el primer cuarto del siglo XX, en las estructuras murarías que, al mismo tiempo, hacían la función de cerramientos verticales, tanto de fachada como de partición interior [4].

Sin embargo la aplicación de concreto armado se inició a partir de los años 40. Ello permitió eliminar los cerramientos portantes más pesados (mayores a 700 kg/m²) aligerando el conjunto del edificio, reduciendo su costo y aprovechando más el metro cuadrado de suelo edificable.

La construcción tradicional del siglo XXI se constituye por una estructura de paredes portantes elaboradas de ladrillo, piedra, bloques, concreto armado, etc. más revoques interiores e instalaciones de tubería metálica o plástica y techo de losas planas, tejas, etc. Estas superficies a lo largo de su vida útil que suele llegar a los siglos, se ven expuestas a numerosos factores que intervienen en su deterioro y suciedad que aunque no afecte directamente en su función principal de soporte, **si compete en su estética y confiabilidad** [3].

Todos los sistemas y elementos constructivos que los constituyen deben estar diseñados y ejecutados para cumplir una determinada función y debieran ser íntegros, habitables y estéticos, según lo dicta el Italiano Marco Vitruvio [5]. Sin embargo hoy en día se le debe una nueva cualidad a todos los sistemas constructivos: la sustentabilidad.

Es decir, se debe tener un equilibrio en el consumo de materiales y de energía dentro del diseño y ejecución así como facilidad de mantenimiento a lo largo de

su vida útil y al finalizar ésta, una posibilidad de recuperación o reciclado del mismo [6].

Aunado a lo anterior, los humanos deben buscar mecanismos para reducir las emisiones de contaminantes al aire, agua y suelo; reducir la generación de residuos y promover su reciclaje y re-uso; utilizar eficientemente la energía y buscar fuentes de energía alterna, como la solar; revertir los daños ya causados al medio ambiente y todo ello al tiempo que no se detenga el crecimiento económico [6].

El desarrollo sostenible está anclado en dos polos: el medio ambiente y la actividad socio-económica. Toda actividad económica genera en mayor o menor grado un impacto sobre el medio ambiente, por lo que el desarrollo sostenible no exige un crecimiento 100% limpio. Partiendo de esa base, el desarrollo sostenible reconoce que la existencia humana necesariamente produce contaminación ambiental. El problema es ¿Cuánta contaminación es permisible? Es evidente que se necesita algo de contaminación porque las actividades vinculadas con ella son benéficas, por lo que eliminar totalmente la contaminación producida por los automóviles sería una pérdida mayor para la sociedad que las ganancias que se obtienen del aire limpio. Demasiada o muy poca contaminación es considerada deficiente para los economistas [6].

Para que la tecnología pueda contribuir al desarrollo sostenible, en buena medida debe enfocarse hacia lograr la reducción y eficiencia en el consumo de energía y materia prima. En la medida en que la tecnología avance en el aprovechamiento óptimo de insumos, se consumirá menos energía y materia prima por unidad producida y al mismo tiempo se reducirá la cantidad de residuos generados. Estos ahorros justificarán por si mismos la conveniencia de las empresas de adquirir la nueva tecnología. Ahorro de energía, captación pluvial, paneles solares, nuevas tecnologías, muebles sustentables, cultura del reciclaje y menor consumo de

agua, son algunas de las características que trae consigo la construcción sustentable [6].

En cuanto a los materiales de construcción, han ido evolucionando y adaptando a las nuevas necesidades que continuamente se ven reflejadas en el estilo de vida de las grandes y medianas urbes. Que en general son eficientes y cumplen con los requerimientos básicos tanto funcional como económicamente.

Un ejemplo, es que en la construcción de estructuras, el concreto armado va a seguir siendo el material idóneo por excelencia [7]. De sus buenas propiedades hay que indicar un aspecto ambiental importante: el cemento está capacitado para capturar y almacenar el CO₂ que hay en la atmósfera.

Sin embargo, es importante mencionar también las deficiencias estéticas que se presentan en el concreto de uso arquitectónico hoy en día; para efectos de unificar la denominación de los defectos en las superficies de concreto y con el fin de ser objetivos en la valoración de su calidad, se hará énfasis en el defecto causa de este trabajo de investigación:

Variación de color en superficies (fachadas, muros, losas, elementos estructurales) a base de concreto arquitectónico ocasionada por deficiencias en la mezcla manifestándose en forma de manchas, humedad, suciedad, oxidación, eflorescencias¹ o contaminación.

Éste defecto no es apreciable a más de 5 m (según la ASCC – American Society of Concrete Contractors- por sus siglas en inglés) sin embargo existen distintos tipos de elementos constructivos en los cuales no debiera ser tolerable el mal aspecto estético:

¹ Se denominan **Eflorescencias** a los cristales de sales, generalmente de color blanco, que se depositan en la superficie de ladrillos, tejas y pisos cerámicos o de concreto. Algunas sales solubles en agua pueden ser transportadas por capilaridad a través de los materiales porosos y ser depositadas en su superficie cuando se evapora el agua por efecto de los rayos solares y/o del aire.

- Tipo A: superficies destacadamente expuestas a la vista pública, donde la apariencia es de importancia especial.
- Tipo B: superficies cuya apariencia debe ser muy buena al estar concebidas para estar expuestas en la mayoría del tiempo.
- Tipo C: Superficies ordinarias que, aunque estarán permanentemente expuestas, no justifican gastos especiales para su construcción.
- Tipo D: Elementos que exigen requisitos mínimos de calidad superficial donde la apariencia no es objetable.



Superficie tipo A
a)



Superficie tipo B
b)



Superficie tipo C
c)



Superficie tipo D
d)

Ilustración 8. a) Escultura de concreto de Adrián Villar Rojas, Serpentine Sackler Gallery de Londres, b) Tecnológico de Monterrey México, diseñado por Tadao Ando, 2013, c) Puente San Juan del Río, Querétaro, d) Postes de concreto para alumbrado público.

Estudios demuestran que el 40% de los elementos constructivos presentan deficiencias estéticas como variación de color, de un 81% de los defectos en

superficies de concreto encontradas en una ciudad moderadamente concurrida como la de Medellín, Colombia, representando el 19.4% de defectos observados [8].

Estos tienen distintas manifestaciones como las manchas de óxido que viajan a la superficie del concreto ocasionadas por la corrosión del acero de refuerzo, cambios de color debidos al envejecimiento y a la falta de mantenimiento y como se ha venido mencionando a la contaminación atmosférica constante.

Independientemente del manejo del concreto (la variación de color puede ser causada por el cambio de las dosificaciones y métodos de preparación, transporte y colocación del concreto, también por el cambio de humedad de la mezcla durante los primeros días de fraguado, etc.) la variación del color puede manifestarse como manchas que ocurren debido a la reacción de los componentes del cemento con el agua, al uso inadecuado de productos químicos o a la falta de mantenimiento. Por esta razón las soluciones para este defecto se debe encaminar en lograr una mejor planeación de las variables que ocasionan su formación e implementar métodos preventivos de limpieza que garanticen un tiempo de higiene prolongado sin ocasionar daño alguno a las propiedades y propósitos principales de todo elemento estructural y arquitectónico y sobretodo que no ocasione daño alguno al medio ambiente.

II. REVISION DE LITERATURA

2.1. Concreto.

De acuerdo al manual de concreto de ACI (American Concrete Institute): se describe como un compuesto principalmente de cemento, agregados y agua, contiene así mismo alguna cantidad de aire atrapado y puede contener además

aire incluido intencionalmente mediante el uso de un aditivo o de cemento incluso de aire [10].

El concreto es un material parecido a una roca que se obtiene a partir de una cuidadosa proporción de mezclas de cemento, arena, grava, algún otro agregado y agua para endurecerse con la forma y tamaño de la estructura deseada.

Los factores que hacen del concreto un material universal de construcción son tan pronunciados que se han venido usando en formas más primitivas desde hace miles de años comenzando con morteros de 12000 a 6000 D.C. en Creto, Grecia y en el medio oriente. La facilidad que tiene, a diferencia del plástico, para rellenar moldes con diferentes formas, es uno de estos factores; además, es resistente al fuego y a condiciones climáticas severas (en cuanto a capacidad estructural se refiere) [3].

La arena y la grava son materiales que se pueden obtener a un bajo costo y a distancias cortas del lugar de construcción a diferencia del cemento y algunos aditivos. Su fuerza compresiva como en las rocas naturales es alta, lo que lo hace adecuado para la construcción de miembros sujetos a compresión tales como columnas y arcos. Por otro lado, de nuevo como en las rocas naturales, se vuelve frágil ante la presencia de esfuerzos a tensión [11].

Para encarar esta limitación se encontró posible en la segunda mitad del siglo XIX, el uso de acero con altas cualidades de resistencia a esfuerzo de tensión para reforzar al concreto en las zonas donde fuera necesario e incrementar las capacidades de carga del miembro expuesto [11]. El refuerzo usualmente de varillas redondeadas de acero con la superficie apropiadamente deformada sirve para proveer un enclavamiento adecuado entre estas y el concreto [12].

Al encontrarse completamente rodeado de una masa de concreto, se forma un miembro íntegro que resultan en una combinación de dos materiales conocida

como concreto reforzado donde se mezclan ambas ventajas de cada tipo: el relativo bajo costo, resistencia al fuego y al clima, buena resistencia a la compresión y una excelente trabajabilidad y además una alta resistencia a la tensión y una gran dureza y ductilidad por parte del acero [12].

Es esta combinación de propiedades lo que permite la casi ilimitada cantidad de posibles usos en la construcción de edificios puentes, presas, tanques, y una gran gama de otras estructuras [13].

Fue en 1918 cuando se descubrió que la relación agua-cemento proporcionaba propiedades de resistencia y en 1940 se encontró que la inclusión de aire controlaba la durabilidad. Estos dos descubrimientos han sido ampliamente argumentados en busca de posibles deficiencias en la tecnología del uso de mezclas y concreto [14].

La selección de las proporciones del concreto implica un equilibrio entre bajo costo y las condiciones de ubicación: resistencia, durabilidad, densidad y apariencia adecuada. Las características requeridas están determinadas por el uso al que estará destinado el concreto y por las condiciones esperadas en el momento de la colocación. A continuación se describen las condiciones de ubicación y los efectos de estas sobre la selección de las proporciones del concreto:

- A. Trabajabilidad: es esa propiedad del concreto que determina su capacidad de ser colocada y consolidada adecuadamente sin que se segreguen sus componentes. Conlleva conceptos como maleabilidad, cohesión y compactibilidad. Ésta se ve afectada por la forma y tamaño del agregado grueso, la relación agua-cemento y la presencia de aire. Para los fines de esta discusión, la trabajabilidad se considerará como aquella propiedad del concreto mediante la cual se determina su capacidad para ser colocado y consolidado apropiadamente [10].

- B. Consistencia: es la movilidad relativa del concreto. Se mide en términos de revenimiento a mayor revenimiento mayor movilidad y afecta la facilidad con que el concreto fluye durante su colocación. Se relaciona aunque no es sinónimo de trabajabilidad. En un concreto correctamente proporcionado, la cantidad de agua utilizada proporciona un revenimiento indicado para el tipo de uso que se le dará a su construcción. El requerimiento de agua incrementa cuando los agregados gruesos incrementan su angulosidad y rugosidad. (Aunque esta característica mejora la trabazón y por lo tanto la resistencia del concreto). Y decrementa cuando el tamaño máximo de los agregados incrementa. También disminuye la cantidad de agua con la presencia de aire. Definida a grosso modo, es la humedad de la mezcla de concreto. Se mide en términos de revenimiento – a mayor revenimiento más húmeda la mezcla- y afecta la facilidad con la que fluirá el concreto durante su colocación.
- C. Resistencia: aunque se conoce que la resistencia es una característica sumamente importante en el concreto, existen otras de igual o incluso mayor relevancia como la durabilidad, permeabilidad, etc. A los 28 días, la resistencia obtiene sus parámetros de diseño estructural.
- D. Relación agua-cemento (w/c): una vez definidos los materiales y las condiciones, la resistencia del concreto se determina con la cantidad de agua agregada por unidad de cemento. Las diferencias en resistencia dado una cierta relación agua-cemento puede radicar en los cambios en el tamaño, graduación, textura, forma, dureza, etc. de los agregados gruesos y en el contenido de aire y el uso de aditivos que afecten el proceso de hidratación que alteren el proceso de y desarrollo del cemento.

- E. Durabilidad: el concreto debe ser capaz de soportar exposiciones que puedan privarlo de su serviciabilidad: congelamiento, deshielo, humedad, secado, calor, enfriamiento, agentes químicos, etc. y para su resistencia se pueden usar en la elaboración del concreto cementos de bajo álcali, puzolanas, humo silicio, o diversos agregados que mejoran las propiedades según los tipos de daños a los que se verá expuesto el concreto empleado.

- F. Densidad: el concreto es usado básicamente por su característico peso [15].

En la medida de lo posible, la selección de las proporciones del concreto debe estar basada en la información obtenida de las pruebas o en la experiencia con los materiales que van a usarse.

2.2. Propiedades físico-químicas del cemento.

El cemento es un conglomerante hidráulico que al ser mezclado con agua forma una pasta que fragua y endurece por medio de reacciones y procesos de hidratación y que una vez que se endureció y obtuvo su resistencia final la conserva y se mantiene estable incluso bajo el agua [16].

El endurecimiento hidráulico del cemento se debe principalmente a la hidratación de los silicatos de calcio, aunque también pueden participar en el proceso de endurecimiento otros compuestos químicos, como los aluminatos.

La suma de las proporciones de óxido de calcio reactivo (CaO) y de dióxido de silicio reactivo (SiO₂) será al menos del 50% en masa. La calidad estética de los materiales a base de cemento se deteriora fácilmente debido a las características físico-químicas de éste [17].

2.2.1. Componentes del cemento.

Las materias primas para la fabricación del cemento son esencialmente la caliza y las arcillas [18]. Y existen diversos tipos de cemento que se mencionan a continuación:

- **Cemento Natural**

Una mezcla homogénea natural o artificial de caliza y arcilla con una proporción del 22 al 26%, es calcinada a una temperatura comprendida entre los 1280°C y 1350°C a cuya temperatura se obtiene una fase líquida en mayor o menor grado. En presencia de este líquido se consigue mayor cantidad de silicatos y aluminatos y desciende considerablemente el contenido de CaO libre. Se obtiene así un producto aglomerado, al que llamamos clínker de cemento natural, por que incluye una fase líquida cristalizada por enfriamiento. El producto así obtenido es molturado a la finura adecuada para su empleo.

- **Cemento Portland**

Por último, existe una mezcla de caliza y arcilla artificial con una curva granulométrica de 1 a 150 μ y homogeneizada; con una proporción de arcilla muy próxima al 20% y estrictamente dosificada para poder conseguir la combinación prácticamente total del CaO. Se calcina a la temperatura de clinkerización comprendida entre los 1400 °C y los 1650 °C, lo que permite esta incorporación del CaO, específica en cada caso. Se produce una cantidad de fase líquida del orden de un tercio del peso del material y se obtiene por enfriamiento el clínker de cemento portland compuesto de silicatos, aluminatos y una pequeña cantidad de CaO, próxima al 1% [16]. Los componentes principales del cemento son Silicato

Tricálcico (C_3S), Silicato Dicálcico (C_2S), Aluminato Tricálcico (C_3A), Ferroaluminato Tetracálcico (C_4AF) y Yeso (C_3SH_2) [19].

Tabla 1. Propiedades de los elementos químicos del cemento

PROPIEDAD	COMPONENTE	CARACTERÍSTICA
Comportamiento al fragüe	C_3S	Controla el fraguado normal
	C_3A	Puede causar rigidez prematura
Aumento de temperatura durante hidratación	C_3S	Responsable de resistencia temprana
	C_3A	Contribuye a la resistencia a largo plazo
Desarrollo de resistencia	C_3S	
	C_2S	
Arraste y Reducción de Volumen	C_3S, C_2S	Principal contribución
	C_3A, C_4AF	Efectos menores
Durabilidad	C_3S	Lixiviación de $Ca(OH)_2$
	C_3A	Ataque sulfatos

2.3 Deterioro Estético del concreto

Los contaminantes que manchan las superficies de concreto pueden ser hollín, polvo, arena, partículas de caucho, materias grasosas, etc. Es decir materia orgánica, así como microorganismos tales como algas, bacterias pero sobretodo la contaminación ambiental, que corresponde principalmente al consumo de combustibles que utilizan los autos, camiones, fábricas, plantas generadoras, etc. Que al quemarse emiten contaminantes al aire que se acumulan en las capas bajas de la atmósfera y la calidad de aire se vuelve mala [20].

Siendo más específico, la contaminación ambiental se refiere a toda presencia ajena con agentes físicos, químicos o biológicos, que alteran de manera nociva la composición natural del ambiente. Es decir, la contaminación del aire, es la liberación de gases y partículas a la atmósfera en exceso, cuya composición es: 78% de nitrógeno, el 21% de oxígeno y el 0.4% de anhídrido carbónico más 1% de gases raros como el neón, el argón, el helio y el criptón que al estar en exceso estos se considera realmente peligrosos y nocivos [21], además de partículas pesadas e incluso microorganismos cuya presencia genera no solo un problema de salud si no también ,es responsable del deterioro de los edificios, monumentos, y otras infraestructuras urbanas.

Tabla 2. Algunos de los principales contaminantes del aire, que afectan las superficies de concreto [22].

PRINCIPALES CONTAMINANTES DEL AIRE		
CO	Monóxido de Carbono	Consecuencia de la combustión incompleta del carbón y de sus compuestos, y una de las principales fuentes de emisión son los automóviles aunque también naturalmente por la actividad de las algas.
CO ₂	Dióxido de carbono	Principal gas causante del efecto invernadero. Se origina a partir de la combustión de carbón, petróleo y gas natural.
CFC	Clorofluorcarbonos	Sustancias químicas que se utilizan en gran cantidad en la industria, en sistemas de refrigeración y aire acondicionado y en la elaboración de bienes de consumo.
HAP	Contaminantes Atmosféricos Peligrosos	Las emisiones de HAP provienen de fuentes tales como fábricas de productos químicos, productos para limpieza en seco, imprentas y automóviles.

Pb	Plomo	Contenido en pinturas para paredes y automóviles, procesos de fundición, fabricación de baterías, etc.
NO _x	Óxido de Nitrógeno	Es una de las principales causas del smog y lluvia ácida. Se produce por la reacción de los óxidos de nitrógeno con compuestos orgánicos volátiles. Afecta la composición química de las superficies a base de concreto y las deteriora considerablemente.
Partículas	*Partículas menores a 10 micrómetros (PM10) *Partículas menores a 2.5 micrómetros (PM2.5) *Partículas suspendidas totales (PST)	Todo tipo de materia sólida suspendida en forma de humo, polvo y vapores que provienen de distintos orígenes como combustión de vehículos, fósiles, fertilizantes y agroquímicos, construcciones, fabricación de acero, minería, quema de malezas, chimeneas, etc. y por medios naturales interviniendo la meteorología y topografía específica de cada zona.
SO ₂	Dióxido de Azufre	Proviene principalmente de la producción de petróleo y carbón. Al igual que los óxidos de nitrógeno, es uno de los principales causantes del smog y lluvia ácida. Provoca severos daños al concreto.
COV	Compuestos Orgánicos Volátiles	Sustancias químicas orgánicas. Contienen carbono y constituyen los componentes básicos de la materia viviente.

Existen otros factores que contribuyen de manera importante al deterioro y contaminación de fachadas, como lo son la humedad del clima que al entrar en contacto directo con materiales pétreos propicia el crecimiento de algas y hongos así como aquellos que se inclinan hacia el mismo ciudadano que dentro de sus actividades cotidianas impregna de materia orgánica las superficies que sirven como alimento a los microorganismos antes mencionados en forma de

carbohidratos, grasas, proteínas, alcoholes, ácidos, aldehídos, ésteres, etc. [23]. Éstos compuestos orgánicos están formados por una combinación de carbono, hidrógeno y oxígeno, junto con nitrógeno en algunos casos. Otros elementos importantes, tales como azufre, fósforo y hierro pueden también encontrarse presentes en dichas superficies.

Acerca de los mohos y formaciones criptogámicas², se puede decir que efectivamente, existen clases de pinturas fungicidas, pero usadas solo sirven de poco [24]. Estamos hablando más específicamente de algas y hongos que recubren capas de colores verduzcos, negros, rosas y blancos sobre las superficies con cornisas y molduras de concreto (superficies inorgánicas), expuestas a la humedad provocada por puentes térmicos donde siempre hay agua condensada y sin corrientes de aire.

Estos microorganismos producen gases cuyo olor delatan su existencia cuando no son visibles por encontrarse detrás de armarios o cualquier tipo de mueble empotrado a las paredes. Se nutren de todo tipo de materia orgánica y su única condición de vida es la presencia de humedad.

Aislar, calentar y ventilar son los remedios más eficaces. Se pintan las superficies peligrosas o donde ya se han padecido, previa limpieza de las mismas, empleando soluciones de sales de cobre, siendo la mejor la de fluosilicato cúprico o en su defecto fluosilicatos ya que todos son venenosos [24]. Sin embargo el efecto fungicida o anticriptogámico del pintado sólo es temporal y pasajero, por lo que en ningún momento se garantiza su total eliminación por estos medios.

Por todo esto y en base a diversos experimentos se puede deducir que la resistencia al establecimiento de microorganismos se atribuye a la baja porosidad que se presenta en determinada superficie comparada con una de base mineral.

² La botánica criptogámica se enfoca en el estudio de plantas sin semilla como algas, musgos y helechos.

Aún más, los acabados orgánicos tienen más a la colonización que los recubiertos con pintura lo que se puede deber a su mayor rugosidad, Concluyendo que la colonización está ligada a la porosidad y a la rugosidad.

Todos estos compuestos y organismos se adhieren a los poros rugosos de las superficies de concreto y se aprovechan de sus demás propiedades físicas y mineralógicas para continuar su expansión.

2.4. Métodos Usuales de Limpieza en Superficies con Base de Concreto/Cemento.

Existen métodos mecánicos y métodos químicos.

2.4.1 Limpieza por métodos mecánicos.

Los más usados son los siguientes [25]:

- Chorro de agua a presión
- Chorro de agua a presión con productos en suspensión
- Chorro de vapor
- Chorro de arena
- Chorro de arena húmeda
- Chorro de arena mojada
- Cepillos giratorios
- Decapado con soplete
- Fresado de superficies parciales

Cuando las manchas se encuentran solo en la superficie y fueron fijadas por compuestos solubles en agua, el mejor método es la limpieza más conveniente es con esta pues no daña al concreto como los demás métodos pudieran hacerlo, pues la mayoría de ellos provocan en mayor o menor medida pérdida de materia que eventualmente se convertirá en una superficie propensa a nuevas manchas.

Algunos de los instrumentos que se pueden usar también para la limpieza mecánica son: cepillos, escobas, lijas, discos, etc.

Estos métodos requieren que al momento de su aplicación se verifiquen factores como protección de la zona y zona circundante, la evacuación de los residuos, el movimiento del aire (en el caso del chorro de arena para que no vuele los residuos), colocación de equipo, filtraciones, etc. Lo que complica y retrasa el proceso de limpieza.

2.4.2 Limpieza por métodos químicos.

- Productos de limpieza ácidos
- Productos de limpieza alcalinos
- Productos de limpieza que contienen solventes

Sin embargo, en todos estos métodos intervienen factores además del coste como las molestias por los ruidos ocasionados, amplio movimiento e incluso suciedad consecuente para los vecinos.

Cuando se le aplican al concreto productos ácidos, aunque la limpieza tiene éxito, se destruye la superficie y se debilita la cohesión, siendo que además es incomprensible que se quiera proteger el concreto contra la acción de una atmósfera ácida y que la limpieza se haga que esos ácidos actúen sobre la superficie del concreto [25]. Los ácidos más frecuentemente utilizados son los siguientes: ácido muriático, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido oxálico, ácido acético y ácido fórmico. Algunos provocan la formación de iones de cloruro o de sulfato, los cuales favorecen la corrosión del concreto.

Trabajar con ácidos implica diversos inconvenientes. Por ejemplo, la superficie de concreto se vuelve rugosa y de un tinte más oscuro, aun si se emplean productos químicos con moderación. El ácido que ha penetrado en el concreto y que no se

elimina por lavado, disuelve, llegado el caso, los minerales ferruginosos, lo que puede provocar manchas café en la superficie del concreto.

Tampoco puede admitirse la limpieza con sustancias detergentes activas porque sus residuos perturban considerablemente la impregnación profunda ya que sus residuos hacen al concreto más hidrófilo [25].

Los elementos de construcción que no soportan entrar en contacto con el ácido deben protegerse.

2.4.3 Productos de limpieza alcalinos.

Los productos de limpieza admisibles para la limpieza química son únicamente los que responden a una fórmula alcalina, puesto que no atacan la superficie ni al concreto mismo. Estos necesitan calor para reaccionar y tienen un periodo de actividad definido. Deben de aplicarse siempre al concreto seco y después de su reacción deben eliminarse los residuos.

Los álcalis son convenientes sobre todo para eliminar las manchas de aceite o grasosas, ya que saponifican las grasas y neutralizan los ácidos grasos.

Durante estos procesos de limpieza el usuario corre riesgos al utilizar productos químicos si no ha recibido una instrucción suficiente y está protegido de manera adecuada. Y, según sea necesario, hay que proteger también el medio ambiente contra la acción de los productos químicos.

Sin embargo dichas técnicas no son del todo efectivas y no erradican completamente el problema. Es por esto que se considera necesario ofrecer materiales mucho más eficientes y amigables con nuestro medio ambiente.

2.5 Dióxido de Titanio.

Este material tiene propiedades fundamentales que desde el punto de vista científico y tecnológico lo hacen muy útil entre las cuales se destacan:

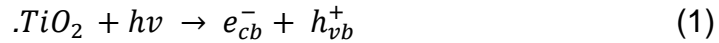
1. Sustancia química más blanca (con respecto a su color) que existe, por lo que refleja prácticamente toda la radiación visible, manteniendo así su color de forma permanente.
2. Su alto índice de refracción (2.4 como el diamante), incluso pulverizado, lo cual lo hace opaco.
3. Su alta eficiencia como Fotocatalizador.
4. No es tóxico.
5. Resiste a la fotocorrosión [20, 21].

Los procesos fotocatalíticos para degradar contaminantes orgánicos en agua utilizando TiO_2 como catalizador ya sea en forma de suspensión o inmovilizado han sido extensamente estudiados desde la década de los 70's [26].

Dicho catalizador es el más utilizado, a que se debe a que su estructura electrónica se compone por dos bandas: la de valencia que está llena de electrones (e^-) y la de conducción que no tiene electrones, creando una diferencia energética presente entre sí a la que se conoce como banda prohibida.

Cuando un fotón con mayor energía entra en contacto con el material fotocatalítico sucede que un electrón de banda de valencia brinca hacia la banda de conducción dejando un hueco electrónico (h^+) como se muestra en ecuación (1). Luego una parte del par fotón-hueco se difunde a la superficie del material donde es retenido

para formar reacciones químicas [27] con las moléculas de agua y oxígeno contenidas en el ambiente



Los huecos electrónicos (h^+) reaccionan con moléculas de agua para crear los radicales hidroxilos ($\bullet OH$) que son altamente reactivos.

El oxígeno por su parte se comporta como un receptor de electrones al reaccionar con los electrones y crear aniones radicales superoxidantes ($O_2\bullet^-$).

Ambos radicales, hidroxilos y los aniones radicales superoxidantes se generan sobre la superficie del material degradando todo tipo de microorganismos y contaminantes orgánicos además de algunos compuestos inorgánicos [27].

La rapidez de degradación de los compuestos depende de la absorción de la luz, el transporte de las cargas fotogeneradas (e^- y h^+) a la superficie, recombinación y reacción de e^- y h^+ sobre la superficie del fotocatalizador, transferencia de masa de los reaccionantes y las características de las partículas tanto estructurales como morfológicas [28].

Otra característica del dióxido de titanio, son sus tres fases cristalinas (rutilo, anatase y brookita), las cuales, sólo el rutilo y la anatasa presentan buena actividad fotocatalítica; el rutilo, la fase más estable, cuenta con la banda prohibida más pequeña (3.0 eV que equivalen a 413 nm el longitud de onda) y la anatasa es conocida como la fase con mejor comportamiento fotocatalítico (con un tamaño de banda prohibida de 3.2 eV equivalente a 388 nm) haciendo de ambas fases las más cercanas a la longitud de onda límite entre la longitud de onda de luz UV (315-400) y de la luz visible (400-700) [29].

De igual manera, debido a las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 , otra de sus principales aplicaciones es en materiales de construcción como remedio a la contaminación del ambiente, auto-limpiando superficies y auto-desinfectándolas, siendo al mismo tiempo respetuosos con la atmósfera [30].

2.6. Dióxido de Titanio como método de autolimpieza en superficies porosas a base de cemento.

Mediante fotocátalisis haciendo uso del dióxido de titanio (TiO_2), es posible degradar un determinado rango de compuestos orgánicos volátiles (COV's) e inorgánicos (NO_x y SO_x) los cuales perjudican y agreden las propiedades de los materiales a base de cemento y por supuesto al medio ambiente. Este compuesto ofrece además de la auto-limpieza de la superficie donde se recubra, aumentar su vida útil, y al mismo tiempo disminuir substancialmente la concentración de algunos contaminantes de aire, especialmente en lugares semi cerrados como avenidas urbanas, túneles, gasolineras o industrias en general [27].

Es importante señalar que en busca de conocer cada vez mejor el comportamiento de dicho compuesto en superficies auto-limpiables, se vienen desarrollando ensayos no estandarizados donde se evalúa la foto-degradación de colorantes orgánicos, eliminación de consorcios bacterianos y eliminación o minimización de crecimiento de algas sobre diferentes materiales [31]. Estudios de donde se desprende este proyecto para el desarrollo de superficies auto-limpiables a base de concreto recubiertas con materiales de TiO_2 nanoestructurados y modificados con hierro y azufre [27] que provocan la reducción de la banda prohibida y permitir que el efecto fotocatalítico del dióxido de titanio se pueda obtener con luz visible.

La modificación del TiO_2 con hierro y azufre, también permite incrementar el rango de captación de luz en espacios interiores bajo iluminación artificial y no solo en exteriores bajo iluminación solar. Uno de los aspectos más importantes de la

fotocatalización del TiO_2 dopado, es que, como en los efectos fotoeléctricos, depende directamente de la energía incidente de los fotones pero no así de su intensidad. Es decir que aun cuando solo unos pocos fotones se presenten, se puede llevar a cabo el proceso de fotocatalización.

Esto significa que la luz de una habitación cualquiera puede ser suficiente para ayudar con la purificación del aire o a mantener limpias las paredes en un ambiente interior pues la concentración de contaminantes es menor que en el exterior.

Por otro lado, en una habitación bien iluminada con una intensidad de luz de 10 nW/cm^2 , la intensidad de luz UV con la energía excedente en el band gap del TiO_2 sería aproximadamente de 1 nW/cm^2 , lo que, asumiendo un eficiencia cuántica del 25%, sería suficiente para descomponer una capa de hidrocarburo de 1 nm de espesor cada hora.

En su mayoría, la suciedad en el interior de los edificios proviene de sustancias orgánicas. Además, olores desagradables en interiores que se deben a compuestos presentes en el orden de 10 partes por millón (ppm), la luz UV disponible de la iluminación fluorescente ordinaria debe ser suficiente para descomponer tales compuestos al encontrarse con un fotocatalizador como el TiO_2 [32].

La fotocatalisis no es especialmente útil en descomponer grandes volúmenes de contaminantes pero si lo es para destruirla conforme se va acumulando. Por ejemplo, la luz de una habitación común puede ser suficiente para prevenir las manchas ocasionadas por residuos del humo del cigarro si una superficie expuesta se encuentra apropiadamente cubierta con una capa de TiO_2 . Probablemente debido a que el incremento en la radiación de los rayos UV no conlleva a un incremento en la degradación de contaminantes, si no que más bien permanece constante [28].

Por otro lado, altos porcentajes de humedad en el aire llevan a una saturación y competencia entre las moléculas de aire y las partículas contaminantes en la superficie del material causando un incremento en la actividad fotocatalítica.

2.7. Antecedentes y Generalidades.

2.7.1. Aplicación del Dióxido de Titanio en el Mundo.

En 1996 se registraron los primeros experimentos de laboratorio sobre la actividad de auto-limpieza en materiales a base de cemento que contienen TiO_2 . Estos ensayos fueron desarrollados para el diseño de la mezcla del concreto de la iglesia “Dives in Misericordia” (Roma, Italia), de los que resultó un nuevo tipo de cemento denominado TX Millennium.

Su estructura es también un templo de la nano-ciencia porque retiene el brillo de su color blanco gracias a la presencia de partículas nano-estructuradas de dióxido de titanio embebidas en el cemento aglomerado usado para levantar sus paredes de concreto.

Usando una técnica aerográfica, muestras de cemento blanco (discos) que contenían 5% de dióxido de titanio (Degussa P 25) fueron impregnados con fenantroquinona (colorante amarillo). Para activar al material fotocatalítico se empleó un simulador solar compuesto por 4 lámparas de 400 W ($\lambda > 290$ nm), mientras que para evaluar la foto-degradación del colorante se monitorizó la reflectancia (%). Con base en esta última variable, se encontró que en sólo 8 horas se produjo una recuperación casi completa del color blanco de las muestras de cemento [41].

Tanto sea el material: acero, concreto o se trate de ventanas, la nano-tecnología está aplicándose a más procesos de la industria de la construcción. Así se pueden levantar estructuras que duren por centurias y se vean siempre limpias como el día de su inauguración.

Es uno de los ejemplos más notables de lo que la nano-tecnología tiene para ofrecer a la industria de la construcción. Fue diseñada por Richard Meier, un arquitecto norteamericano con reputación por crear estructuras blanco brillantes que es necesario se mantengan así permanentemente.

El concreto no muestra signos de oscurecimiento y controlando cada año es posible comprobar que el blanco está igual que el primer día, cuando el concreto se terminó de endurecer.

No se trata de que el concreto resiste al smog, sencillamente lo descompone. El mismo proceso químico fotocatalítico que mantiene limpia a la iglesia también limpia el aire a su alrededor.

También existen ya otras edificaciones de hormigón terminadas en Bélgica, Francia, Italia, Mónaco, Marruecos, Japón y China. En general, la iglesia construida en Roma es una estructura conformada por 346 paneles blancos prefabricados mientras que el edificio de Chambéry es una estructura fabricada in-situ con cemento gris claro.

En ambas estructuras está en proceso, un interesante programa de monitorización continuo del color. Para obtener superficies auto-limpiantes en estos dos edificios, fueron adicionadas partículas de TiO_2 a los cementos de sus mezclas de concreto.

Con base en diferentes ensayos mecánicos desarrollados en esta mezcla especial de hormigón, no se detectó efecto colateral alguno en la resistencia a la compresión, tensión indirecta y flexión. Valores de 86,2 MPa, 7,0 MPa y 10,4 MPa

fueron las resistencias obtenidas a la compresión, tensión indirecta y flexión respectivamente después de los 28 días [27].

El TiO₂ también se aplica en las terminaciones de casas, tanto en los exteriores como en interiores. Este es un producto nuevo, se irán desarrollando más que la industria de la construcción va a ir incorporando al mercado.

La obtención y modificación del dióxido de titanio, se ha llevado a cabo por diversos métodos, tales como el método de sol-gel [28, 29] plasma por ablación laser (PLD) [36], precipitación química [37], deposición por vapor (CVD), proceso hidrotérmico e impregnación [38]. Otro método también utilizado es la síntesis asistida por microondas (MW), la cual se ha presentado como un proceso novedoso por el ahorro energético, tiempos cortos de proceso, alto rendimiento, procedimiento económico y amigable con el ambiente, también cabe señalar que la aplicación principal de esta metodología es para la obtención de materiales orgánicos.

2.7.2. Microondas.

El uso de microondas es de particular interés debido al uso de alta densidad energética y cortos periodos de reacción conduciendo a nano partículas poco aglomeradas con alta cristalinidad y con una estrecha distribución de partículas.

El uso de irradiación por microondas en la síntesis de nano materiales se ha convertido en una herramienta importante al fabricar materiales con ciertas propiedades [33]. El hecho de que la energía sea liberada a los reactivos mediante interacción molecular con campos electromagnéticos promete una síntesis mejorada. Puede aportar reacciones aceleradas, alta densidad de energía y tiempos cortos de reacción proporcionando nano partículas con mejor cristalinidad. Se prevé que esto puede llevar a un control del tamaño de las partículas, grado de cristalinidad y morfología.

Con la radiación de microondas, la transferencia de energía se realiza por pérdidas dieléctricas no por convención o conducción. Por lo que la propensión de una muestra a calentarse mediante microondas depende de sus propiedades dieléctricas. La calefacción dieléctrica mediante microondas utiliza la posibilidad que tienen algunos sólidos o líquidos para transformar la energía electromagnética en calor. La interacción de materiales dieléctricos con el microondas se debe a una red de polarizaciones de la sustancia. Hay muchos mecanismos que son responsables de esto, incluyendo polarización electrónica, iónica, molecular y de espacio-carga [34].

Compuestos con alta constante dieléctrica tienden a calentarse rápidamente, mientras que las sustancias poco polares o compuestos que no poseen momento dipolar y compuestos cristalinos altamente ordenados absorben pobremente la radiación de microondas.

La energía de microondas se deposita directamente sobre la muestra calentada, por lo tanto el interior del objeto puede calentarse sin medición de calefacción conductiva y generalmente las temperaturas en el interior del objeto suele ser superior a la de la superficie. Por esto la calefacción con microondas es una calefacción volumétrica ya que se calienta el volumen del material y no la superficie. De ahí que sea ventajoso emplear recipientes cilíndricos que tienen baja relación superficie/volumen [35]

El microondas opera con longitudes de onda entre 0.01 y 1 m y con frecuencias entre 0.3 y 30 GHz. En sus aplicaciones comerciales y químicas, los experimentos reportados con microondas son conducidos a 2450 MHz. Y la energía transmitida es de 0.13 cal/mol, muy pequeña para producir rotaciones o transiciones rotacionales en las moléculas, esto diferencia a esta técnica de la espectroscopia rotacional de microondas [37].

El efecto de aceleración y por lo tanto de tiempos cortos de reacción hace que sea aplicable para periodos poco disponibles y reducir el tiempo de reacción en algunos procesos. Es considerada, además, una técnica benigna con el medio ambiente, pues ayuda a evitar el empleo de ácidos minerales altamente contaminantes, el uso de disolventes y además reduce el tiempo del uso de energía eléctrica.

Tabla 3. Velocidad de calentamiento en microondas para distintos tipos de sustancias

VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO		
Disolvente	Temperatura después de 1 min (°C) Microondas	Temperatura de ebullición (°C)
Agua	81	100
Metanol	65	65
Etanol	78	78
Ácido acético	110	119
Acetato de etilo	73	77
Diclorometano	41	43
Cloroformo	49	61
Tetraclorometano	28	77
Acetona	56	56
Dimetilformamida	131	153

Tabla 4. Velocidad de calentamiento en microondas para distintos tipos de sólidos.

VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO DE SÓLIDOS		
	*t	t/°C
Fe	7	768
Zn	3	581
ZnO	5	326
ZnS	5	67

CuO	6	1012
Cu₂O	6	89
MnO	6	113
MnO₂	6	1287
Fe₂O₃ (Hematita)	7	182
Fe₃O₄ (Magnetita)	2.75	1258
*Tiempo de irradiación (min)		

Recientemente, este proceso ha sido empleado en síntesis de compuestos inorgánicos y la obtención de TiO₂ no ha sido la excepción [33, 34], pero el proceso de modificación del dióxido de titanio haciendo uso de éste método de síntesis (MW), no ha sido abordado de manera sistemática como su contraparte, el método sol-gel.

El método de síntesis por sol-gel es relativamente simple de llevar a cabo, normalmente el material obtenido por esta metodología requiere tratamientos térmicos para inducir la cristalización, sin embargo, estos procesos provocan la aglomeración e incremento del tamaño promedio de las partículas, lo cual no solo genera una disminución en la actividad fotocatalítica si no también provoca un cambio desfavorable en las propiedades texturales de dicho material [39].

La característica de los tratamientos térmicos convencionales, es que el material es calentado del exterior hacia el interior, lo cual genera una distribución no homogénea de la temperatura. Por lo contrario, el mecanismo de calentamiento por microondas es que ambas partes del material (interna y externa) son calentadas simultáneamente, como resultado no se tienen gradientes de temperatura durante el proceso y por lo tanto se provee de un sistema de calentamiento limpio, de bajo costo, eficiente energéticamente y rápido [36],[37] .

La razón de elegir como dopante al hierro es por su tamaño de radio iónico (0.64 Å), el cual es muy similar al del Ti (0.68 Å), por lo que se puede inferir que los

iones Fe pueden fácilmente incorporarse dentro de la red cristalina de TiO_2 , jugando un papel importante en la separación de cargas fotogeneradas (+h/-e) y reduciendo la velocidad de recombinación de las mismas. De igual manera, la incorporación de este metal permitirá la reducción del ancho de banda (band gap) del material y así fotoactivarlo con energía solar (luz visible). La incorporación de azufre, también presenta actividad en la región visible del espectro electromagnético. Umebayashi [40] sugiere que la presencia de la especie aniónica S^{2-} y las especies $\text{S}^{4+}/\text{S}^{6+}$ son identificadas en materiales a base de TiO_2 modificados con dicho elemento, lo cual genera formación de enlaces Ti-S ya que existe una gran diferencia de tamaños del radio iónico del azufre y del oxígeno por lo tanto este dopado no se considera sustitucional [39, 40]. Diferentes reportes, también sugieren que la modificación del dióxido de titanio con elementos no metálicos, disminuye aún más su ancho de banda a comparación con los elementos metálicos, además de que presentan mejor estabilidad química [41, 42].

De una revisión en la literatura se ha encontrado que es de uso reciente el método sol-gel asistido por microondas y que sus resultados han impactado benéficamente en las propiedades fotocatalíticas de los productos obtenidos debido al control de los parámetros de la reacción. También, sigue siendo materia de estudio la influencia que tiene la morfología, las dimensiones y sobre todo la orientación cristalina de la anatasa en sus propiedades fotocatalíticas y por ende en su desempeño en las reacciones de fotodegradación de compuestos orgánicos.

III. OBJETIVOS E HIPÓTESIS

3.1. Objetivo general

Desarrollar superficies auto-limpiables con base en concreto recubiertas con materiales dopados con Fe y S a base de dióxido de titanio (TiO_2) sintetizados por el método sol-gel asistido por microondas

3.2. Objetivos Particulares

- 3.2.1. Sintetizar mediante microondas los nano-materiales a base de TiO_2 dopados con hierro y azufre a diferentes porcentajes en peso.
- 3.2.2. Caracterizar los materiales obtenidos, mediante SEM (Scanning Electron Microscopy), TEM (Transmission electronic Microscopy), XRD (X-Ray Diffraction), $S_{\text{-BET}}$ (Surface Area Measurement BET-Brunauer, Emmet, Teller) y espectroscopia Raman
- 3.2.3. Modificar la metodología de síntesis asistida por microondas para observar el efecto de la temperatura y tiempo de reacción del proceso.
- 3.2.4. Caracterizar los materiales obtenidos por MW-modificada, mediante las mismas técnicas de caracterización física mencionadas en el objetivo 2.
- 3.2.5. Llevar a cabo la degradación del contaminante modelo con energía solar sobre estructuras a base de concreto recubiertas con los catalizadores y monitorear la capacidad de auto-limpieza de la estructura mediante mediciones de reflectancia difusa.

3.3. Hipótesis

La variación del tiempo de reacción y temperatura dentro de la síntesis asistida por microondas de TiO_2 , Fe: TiO_2 y S: TiO_2 proporcionarán características morfológicas, texturales, cristalinas y electrónicas diferentes a lo obtenido por el método sol-gel por lo que su desempeño fotocatalítico se verá modificado en las superficies autolimpiables con base de concreto.

IV. METODOLOGÍA

4.1. Síntesis de TiO_2

Se propuso desarrollar una metodología de síntesis asistida por microondas para la obtención de materiales a base de TiO_2 modificados con 0.01, 0.05, 0.1 y 0.5 % en peso del dopante (Fe y S), en la cual las variables que se tomaron en cuenta, fueron el tiempo de reacción y temperatura del sistema. Se caracterizarán los materiales mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), dispersión de energía de rayos X (EDS), microscopía de transmisión electrónica (TEM), difracción de rayos X (XRD), propiedades texturales (S_{BET}), espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), espectroscopia RAMAN, medición del ancho de banda (band gap) por reflectancia difusa y se compararon estos resultados con los materiales obtenidos en una metodología ya estipulada para la síntesis por sol-gel para las mismas concentraciones de Fe y S [44-46] . Finalmente, se evaluó la actividad fotocatalítica de todos los materiales, como primera instancia mediante la decoloración de una solución acuosa que contenga un colorante de la familia Azo. Dichos resultados proporcionaron información sobre la potencial aplicación de los materiales, es decir su aplicación en efluentes no solo acuosos sino también en efluentes gaseosos y superficies autolimpiables.

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 [42]. La solución TTIP-alcohol se llevó a cabo bajo atmósfera inerte y temperatura ambiente. Durante la reacción de hidrólisis, se agregó la cantidad del dopante (Fe y S) correspondiente a 0.005, 0.01 y 0.1 porcentaje en peso (%W) disuelta en los 160 ml 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 se controló por 30,60 y 90 minutos a 180° y 215° C y se observaron los cambios en la presión dentro de los viales de reacción. Una vez 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 450°C por tres horas y se pulveriza en un mortero.

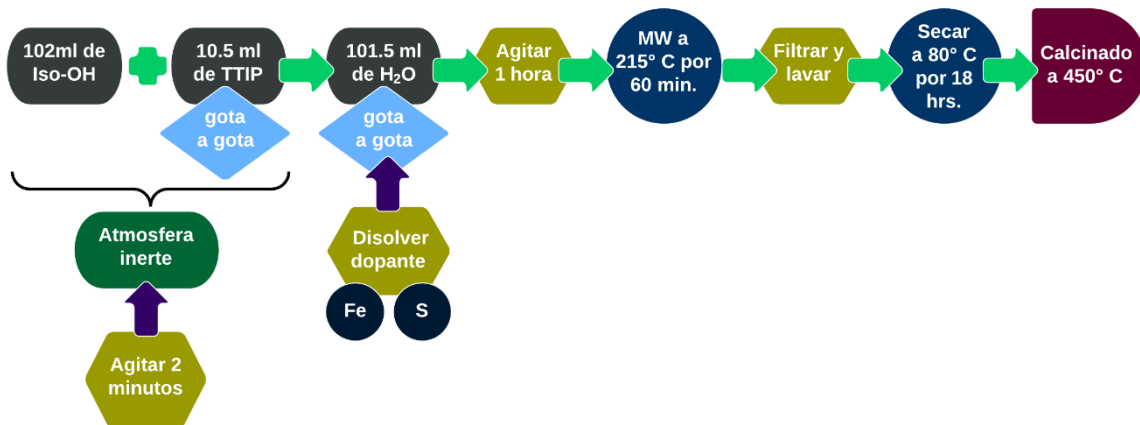


Ilustración 9. Método experimental

4.2. Especímenes de Concreto.

Para los experimentos de fotocatalisis, primeramente se llevara a cabo la construcción de especímenes de concreto, elaborada de acuerdo a la siguiente metodología:

Para la elaboración del concreto que usamos como superficie auto-limpiable, nos basaremos en el manual de concreto de ACI (American Concrete Institute). Éste describe al concreto como:

Un compuesto principalmente de cemento, agregados y agua, que contiene asimismo alguna cantidad de aire atrapado y puede contener además aire incluido intencionalmente mediante el uso de un aditivo o de cemento inclusor de aire.

La selección de las proporciones del concreto incluye un balance entre una economía razonable y los requerimientos para lograr una colocación, resistencia, durabilidad, peso volumétrico y apariencia adecuadas. Las características requeridas están determinadas por el uso al que estará destinado el concreto y por las condiciones esperadas en el momento de la colocación.

La facilidad de colocación (incluyendo las propiedades de acabado satisfactorias) comprende las operaciones que se han acuñado vagamente bajo los términos de “trabajabilidad” y “consistencia”. Para los fines de esta discusión, la trabajabilidad se considerará como aquella propiedad del concreto mediante la cual se determina su capacidad para ser colocado y consolidado apropiadamente.

Dicha propiedad se altera por la granulometría, la forma de las partículas y las proporciones del agregado, la cantidad de cemento, la presencia de aire incluido, los aditivos, y la consistencia de la mezcla.

La consistencia, definida a grosso modo, es la humedad de la mezcla de concreto. Se mide en términos de revenimiento: a mayor revenimiento mayor humedad en la mezcla y afecta la facilidad con la que fluirá el concreto durante su colocación.

En la medida de lo posible, la selección de las proporciones del concreto debe estar basada en la información obtenida de las pruebas o en la experiencia con los materiales que van a usarse. Para los casos en donde no se cuente con esta

información previa o sea muy limitada, pueden emplearse las estimaciones incluidas en esta práctica.

La siguiente información con respecto a los materiales disponibles será de utilidad:

- Análisis granulométrico de los agregados finos y gruesos
- Peso unitario del agregado grueso
- Peso específico y absorción de los agregados
- Requerimientos de agua de mezclado del concreto, de acuerdo a la experiencia obtenida con los agregados disponibles.
- Relaciones entra la resistencia y la relación agua/cemento para las combinaciones disponibles de cemento y agregado.

Así como:

- a) Relación agua/cemento máximo.
- b) Contenido mínimo de cemento.
- c) Contenido de aire.
- d) Revenimiento.
- e) Tamaño máximo del agregado.
- f) Resistencia.
- g) Otros requerimientos que se relacionen con temas tales como resistencia de sobre-diseño, aditivos y tipos especiales de cemento o agregado.

4.3. Módulo de Finura de la Arena.

La arena, al influir directamente en la trabajabilidad del concreto y a su vez con la cantidad de agua que se necesitará para su elaboración, es imprescindible conocer los límites granulométricos que la caracterizan.

Se encontró el módulo de finura de los agregados mediante el uso de:

Tabla 5. Números de mallas para agregados finos.

TAMICES	
No. Malla	Abertura (mm)
8	2.4
16	1.2
30	0.59
60	0.297
100	0.149
200	0.075

Cálculo de humedad, explicar para que quieres eso y cada una de las ecuaciones

$$\%w = \frac{\text{Peso inicial} - \text{Peso seco}}{\text{Peso seco}} * 100 \quad (2)$$

Corrección al peso inicial

$$PIC = \frac{\text{Peso Inicial}}{1 + \frac{\%w}{100}} \quad (3)$$

Peso seco lavado corregido

$$PSLC = \text{Peso seco lavado} - \text{charola} \quad (4)$$

Error de pesada

$$\text{Error de pesada} = \frac{\text{Peso seco lavado} - \text{Suma total}}{\text{Peso seco lavado}} * 100 \quad (5)$$

Porcentaje de Limos y Arcillas

$$\frac{\% \text{ de Limos y Arcillas}}{P.I.C.=\text{Peso inicial corregido}} = \frac{P.I.C.-P.S.L.C.}{P.I.C.} * 100 \quad (6)$$

$$P.I.C. = \text{Peso inicial corregido} \quad (7)$$

$$P.S.L.C. = \text{Peso seco lavado corregido} \quad (8)$$

Módulo de finura

$$\text{Módulo de finura} = \frac{\% \text{ de retenidos acumulados}}{100} \quad (9)$$

4.4. Dosificación del Concreto.

Para conocer las características señaladas anteriormente y que la elaboración del concreto sea el ideal para nuestras condiciones, se llevan a cabo 8 pasos importantes:

Paso 1. Elección del revenimiento.

Debido a la importancia que tiene la plasticidad y/o la facilidad con que se maneja el concreto, se realiza una medición del grado de hundimiento (consistencia) que sufre la mezcla contenida en un cono (de Abrams) metálico de aproximadamente 30 cm de altura y 20 cm de diámetro inferior al retirarle el molde sobre una superficie plana.

Tabla 6. Revenimientos Recomendados para diversos tipos de construcciones. (ACI Manual de Concreto)

TABLA 6. Revenimientos recomendables para diversos tipos de construcción
REVENIMIENTO, cm

Tipos de construcción	MÁXIMO*	MINIMO
Muros y zapatas de cimentación de concreto reforzado	8	2
Zapatas simples, cajones y muros de la subestructura	8	2
Vigas y muros de concreto reforzado	10	2
Columnas	10	2
Pavimentos y losas	8	2
Concreto masivo	5	2
<ul style="list-style-type: none"> • Puede aumentar 2 cm cuando se utilicen métodos de compactación diferentes al de vibración 		

Paso 2. Elección del tamaño máximo del agregado.

Los agregados bien graduados de tamaño máximo tienen menos vacíos que los de tamaños menores. De aquí que los concretos con agregado de mayor tamaño requieran menos mortero por unidad de volumen de concreto. Generalmente, el tamaño máximo del agregado debe ser el mayor que se encuentre disponible económicamente y el que se resulte compatible con las dimensiones de la estructura. Para lograr los mejores resultados cuando se desea obtener un concreto de alta resistencia, deben reducirse los tamaños máximos de los agregados, ya que estos producen mayores resistencias con una relación agua/cemento dada.

Tabla 7. Tamaños de Agregados gruesos.

Tamiz U.S. Standard	Dimensión de la malla	% Grava que pasa
----------------------------	------------------------------	-------------------------

	(mm)	
-	-	19
2"	50	-
1 1/2"	38	-
1"	25	100
3/4"	19	90-100
1/2"	13	-
3/8"	10	20-55
No. 4	4.8	0-10
No. 8	2.4	0-5

Paso 3. Estimación del agua de mezclado y del contenido de aire.

La cantidad de agua por unidad de volumen de concreto requerido para producir un revenimiento dado depende del tamaño máximo de la forma de la partícula y de la granulométrica de los agregados, así como de la cantidad de aire incluido. La cantidad de cemento no la afecta en mayor grado

Tabla 8. Requerimientos aproximados de agua de mezclado y contenido de aire para diferentes revenimientos y tamaños máximos del agregado. (ACI Manual de Concreto, tabla 5.3.3).

TABLA 8. Requerimientos aproximados de agua de mezclado y contenido de aire para diferentes revenimientos y tamaños máximos del agregado								
Revenimiento, cm	Agua en kg/m ³ de concreto para los tamaños máximos del agregado indicados							
	10	12.5	20	25	40	50	70	150
	mm	mm	mm	mm	mm	mm*	mm*	mm*
Concreto sin aire incluido								
3 a 5	205	200	185	180	160	155	145	125
8 a 10	225	215	200	195	175	170	160	140
15 a 18	240	230	210	205	185	180	170	---
Cantidad aproximada de aire atrapada en concreto sin aire incluido, por ciento (%)	3	2.5	2	1.5	1	0.5	0.3	0.2
Concreto con aire incluido								

3 a 5	180	175	165	160	145	140	135	120
8 a 10	200	190	180	175	160	155	150	135
15 a 18	215	205	190	185	170	165	160	--
Promedio recomendable de contenido total de aire, por ciento (%)	8	7	6	5	4.5	4	3.5	3
*Estas cantidades de agua de mezclado deben utilizarse en los cálculos de los factores de cemento para mezcla de prueba. Son las máximas para agregados gruesos angulares razonablemente bien formados, graduados dentro de los límites de las especificaciones aceptadas.								
**Los valores de revenimiento para un concreto que contenga un agregado mayor de 40 mm están basados en pruebas de revenimiento efectuadas después de remover las partículas mayores de 40 mm por medio de cribado húmedo.								

Paso 4. Elección de la relación agua/cemento.

Los requerimientos de la relación agua/cemento se determinan no solo por los requerimientos de resistencia sino también por factores tales como la durabilidad y las propiedades del acabado. Ya que los diferentes agregados y cementos generalmente producen resistencias distintas con la misma relación agua/cemento, es altamente recomendable conocer o desarrollar la correspondencia entre la resistencia y la relación agua/cemento para los materiales a usarse. En ausencia de tal información, pueden tomarse los valores aproximados y relativamente conservadores para concreto conteniendo cemento Portland Tipo I que se indican en la tabla 9 (a). Con materiales típicos, las relaciones agua/cemento tabuladas deben producirse a los 28 días de muestras curadas bajo condiciones estándar de laboratorio. La resistencia promedio seleccionada debe, desde luego, exceder a la resistencia especificada por un margen suficiente para mantener el número de pruebas de resistencias bajas dentro de los límites especificados.

Tabla 9. Correspondencia entre la relación de agua /cemento y la resistencia a la compresión del concreto. (ACI Manual de Concreto, tabla 5.3.4 a y 5.3.4 b)

PROCEDIMIENTOS PARA LA DOSIFICACION DE CONCRETO NORMAL		
Tabla 9 (a). Correspondencia entre la relación agua/cemento y la resistencia a la compresión del concreto		
RELACIÓN AGUA/CEMENTO, POR PESO		
Resistencia a la compresión a los 28 días, kg/m² *	Concreto sin aire incluido	Concreto con aire incluido
450	0.38	-
400	0.43	-
350	0.48	0.4
300	0.55	0.46
250	0.62	0.53
200	0.7	0.61
150	0.8	0.71
<p>• Los valores indican las resistencias promedio estimadas para concreto contenido un porcentaje de aire no mayor que el indicado en la Tabla 5.3.3. Para una relación agua/cemento constante, la resistencia del concreto se reduce conforme el contenido de aire aumenta. La resistencia está basada en cilindros de 15 x 30 cm, curados en húmedo por 28 días a 23° ± 1.7°C, de acuerdo con la sección 9(b) de la Norma ASTM C 31, "Fabricación y Curado de Muestras de Concreto para Pruebas de Flexión y a Compresión en el Campo". La resistencia de cubos será aproximadamente 20% más alta. La correspondencia indicada asume un tamaño máximo del agregado de aproximadamente 20 a 30 mm; para agregados de una procedencia determinada, la resistencia producida para una relación agua/cemento dada aumentará conforme el tamaño máximo del agregado disminuya; ver secciones 3.4 y 5.3.2.</p>		
Tabla 9 (b). Relaciones agua/cemento máximas permisibles para concreto expuesto a condiciones severas*		
Tipo de estructura	Estructura continua o frecuentemente húmeda y expuesta a congelación y deshielo **	Estructura expuesta al agua de mar o a sulfatos
Secciones delgadas (rieles, bordillos, durmientes, obras ornamentales y secciones con menos de 3 cm de recubrimiento sobre el acero.	0.45	0.40***

Todas las demás estructuras	0.5	0.45***
*Basada en el reporte del comité ACI 201, "Durabilidad del concreto en servicio", citado previamente.		
**El concreto también debe ser del tipo de aire incluido		
*** Si se utiliza cemento resistente a los sulfatos (Tipo ¡I o Tipo V de la Norma ASTM C 150), la relación agua/cemento permisible podrá aumentarse 0.05		

Paso 5. Cálculo del contenido de cemento.

La cantidad de cemento por unidad de volumen de concreto se obtiene de las determinaciones efectuadas en los pasos 3 y 4. El cemento requerido es igual al contenido estimado de agua de mezclado (paso 3), dividido entre la relación

Paso 6. Estimación del contenido de agregado grueso.

Los agregados esencialmente similares en granulometría y en tamaño máximo, producirán un concreto de trabajabilidad satisfactoria cuando se emplee un volumen determinado de agregado grueso y seco, compactado con varilla, por volumen unitario de concreto. En la tabla 10 se proporcionan los valores adecuados para este volumen de agregado.

Tabla 10. Volumen de agregado grueso por volumen unitario de concreto. (ACI Manual de Concreto, tabla 5.3.6).

Tabla 10. Volumen de agregado grueso por volumen unitario de concreto				
Volumen de agregado grueso, seco y compactado con varilla, *por volumen unitario de concreto para diferentes módulos de finura de la arena**				
Tamaño máximo del agregado, mm	2.4	2.6	2.8	3
10	0.5	0.48	0.46	0.44

12.5	0.59	0.57	0.55	0.53
20	0.66	0.64	0.62	0.6
25	0.71	0.69	0.67	0.65
40	0.76	0.74	0.72	0.7
50	0.78	0.76	0.74	0.72
70	0.81	0.79	0.77	0.75
150	0.87	0.85	0.83	0.81
<p>*Los volúmenes están basados en agregados secos y compactados con varilla, como se describe en la Norma ASTM C 29, "Peso unitario de los agregados". Estos volúmenes se han seleccionado de relaciones empíricas para producir un concreto con un grado de trabajabilidad apropiado para la construcción reforzada usual. Para obtener un concreto con menos trabajabilidad como el que se utiliza en la construcción de pavimentos de concreto, estos valores se pueden aumentar en un 10%. Para un concreto con más trabajabilidad como el que algunas veces se requiere cuando la colocación se efectúa por bombeo, estos valores se pueden reducir hasta en un 10%.</p>				
<p>**El módulo de finura de la arena es igual a la suma de las relaciones (acumulativas) retenidas en tamices de malla con aberturas de 0.149,0.297,0.595,1.19,2.38,4.76 mm</p>				

Paso 7. Estimación del contenido de agregado fino.

Al concluir el paso 6, se habrán calculado todos los ingredientes del concreto en excepción del agregado fino. Su cantidad se determina por medio de las diferencias. Se puede emplear cualquiera de estos dos procedimientos; **el método "por peso"** o el **"método de volumen absoluto"**.

Un procedimiento más exacto para calcular la cantidad requerida de agregado fino se basa en el uso de los volúmenes de los ingredientes. En este caso, el volumen total de los ingredientes conocidos (agua, aire, cemento y agregado grueso) se resta del volumen unitario de concreto para obtener el volumen requerido de agregado fino. El volumen que cualquier ingrediente ocupa en el concreto es igual a su peso dividido entre el peso específico de ese material (siendo este último el producto del peso unitario del agua y la densidad del material)

Paso 8. Ajustes por el contenido de humedad del agregado.

Debe considerarse la humedad de los agregados para pesarlos correctamente. Por lo general, los agregados están húmedos y a su peso en seco habrá que aumentarle el porcentaje de agua que contenga, tanto la absorbida como la superficial. El agua de mezclado que se agrega a la mezcla debe reducirse en una cantidad igual a la de la humedad libre que contiene el agregado, esto es, humedad total menos absorción.

4.5. Pruebas de Autolimpieza.

Cada muestra se impregnó con una solución de 50 ml de etanol-agua- TiO_2 , posteriormente se dejó secando a 125°C por 24 horas. Una vez seca se impregnó con 1 ml de jugo de uva-arándano (para simular una mancha común) y se secó por espacio de 10 horas a una temperatura de 40°C . Finalmente la muestra fue expuesta a radiación solar (mes de abril: radiación solar promedio de 570 w/m^2) por 6 horas, teniendo como ubicación geográfica el campus aeropuerto UAQ y se evaluó la capacidad de auto-limpieza mediante mediciones de reflectancia difusa (Espectrofotómetro Varian con esfera de integración, Cary 5000 UV-Vis-NIR).

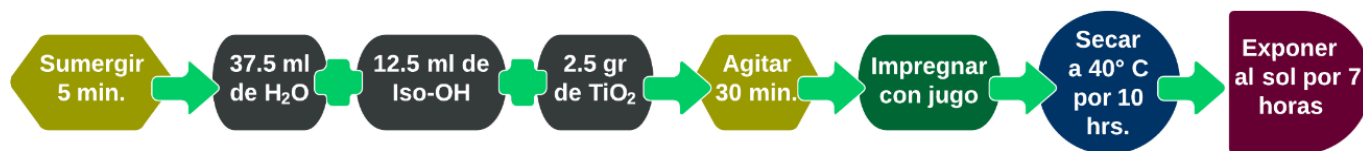


Ilustración 10. Prueba solar.

4.6. Caracterización físico-química.

La caracterización de los materiales se elabora por difracción de rayos X (XRD) de $20 < 2\theta < 60^\circ$ con tamaño de paso de 0.01° (XRD, Bruker D8 Advance) y mediciones de Reflectancia Difusa aplicando la teoría de Kubelka-Munk (9) (Espectrofotómetro Varian, Cary 5000 UV-Vis-NIR), microscopía electrónica de barrido (SEM), TEM

propiedades texturales (S-BET, Autosorb iQ2) y espectroscopia Raman (LabRAM HR HoribaScientific, láser de Nd:YAG).

$$K - M = \left\{ \left[\frac{(1-R)^2}{2*R} \right] * hv \right\}^{1/2} \quad (10)$$

V. RESULTADOS Y DISCUSION

5.1. Granulometría en arena.

Como paso inicial a la elaboración de los especímenes de concreto, es de vital importancia conocer la granulometría en la arena para la dosificación del concreto; su módulo de finura se detalla en la siguiente tabla:

Tabla 11. Granulometría en arena para el cálculo del módulo de finura.

GRANULOMETRÍA EN ARENA				
No. Malla	retenidos (gr)	% retenido parcial	% retenido acumulado	% que pasa
8	48.6	10.47188	10.47188	89.52812
16	80	17.23766	27.70955	72.29045
30	166.8	35.94053	63.65008	36.34992
60	115	24.77914	88.42922	11.57078
100	32.1	6.916613	95.34583	4.654169
200	21.6	4.654169	100	0
suma	464.1			
charola	7.9			
suma	472			

5.1.1 | Cálculo de humedad

$$\%W = \frac{\text{Peso inicial} - \text{Peso seco}}{\text{Peso seco}} * 100 \quad (1)$$

Peso inicial= 500 gr

Peso seco= 475.70 gr

$$\underline{\%W = 5.11}$$

5.1.2 | Corrección al peso inicial

$$PIC = \frac{\text{Peso Inicial}}{1 + \frac{\%W}{100}} \quad (2)$$

$$\underline{PIC = 475.70 \text{ gr}}$$

5.1.3 | Peso seco lavado corregido

$$PSLC = \text{Peso seco lavado} - \text{charola} \quad (3)$$

$$\underline{PSLC = 475.50 \text{ gr}}$$

5.1.4 | Porcentaje de Limos y Arcillas

$$\frac{\% \text{ de Limos y Arcillas}}{P.I.C.=\text{Peso inicial corregido}} = \frac{P.I.C.-P.S.L.C.}{P.I.C.} * 100 \quad (4)$$

$$P.I.C. = \text{Peso inicial corregido} \quad (5)$$

$$P.S.L.C. = \text{Peso seco lavado corregido} \quad (6)$$

$$\underline{\underline{\% \text{ Limos y Arcillas}=1.19494 \text{ E-14}}}$$

5.1.5**Módulo de finura**

$$\text{Módulo de finura} = \frac{\% \text{ de retenidos acumulados}}{100} \quad (7)$$

$$\underline{\underline{\text{Módulo de finura}=2.85}}$$

5.2. Dosificación del Concreto.

Para conocer las características señaladas anteriormente y que la elaboración del concreto sea el ideal para nuestras condiciones (señaladas anteriormente), se ejecutaron los pasos señalados anteriormente, donde se tomó como una superficie autolimpiable de uso común en una urbe a un muro que según las tablas descritas tiene un rango de revenimiento de 7.5 a 2.5, posteriormente para la elección del T.M.A se consideró que no debía sobrepasar a 1 cm (retenido entre la malla 3/8 “ y la no. 4) pues los cilindros que se elaborarían con dicho concreto serían de 5 x 10 cm debido al espacio disponible en la esfera de integración (donde se podrá determinar el grado de autolimpieza durante las pruebas solares); para la elección del agua de mezclado y el contenido de aire se estimó un total de 205 kg/m³ para un concreto sin aire incluido pues las condiciones a las que se expone el concreto una vez “colocado” no lo requiere.

Seguido de esto se calculó que la lección de la relación agua/cemento sería de 0.8 considerando una resistencia de 180 kg/m^2 , por lo que el contenido de cemento se calculó de la siguiente forma:

Si $w = 205 \text{ kg/m}^3$ y $w/c = 0.8$, entonces $c = w/0.8$ es decir $c = (205 \text{ kg/m}^3)/0.8 = 256.25 \text{ kg/m}^3$

Por último para la estimación del contenido de los agregados, tomando en cuenta el módulo de finura, anteriormente calculado y el T.M.A se encuentra que el es 0.45 m^3 y el W_{ca} es igual a 724.788 kg , el contenido. Para el cálculo de los agregados finos se muestran las siguientes tablas:

Tabla 12. Estimación del agregado fino.

Estimación del agregado fino					
Método de pesos	$w+c+W_{ca} =$	1186.0381			
	$W_{fa} =$	1098.9621			
Método por volúmenes	$V_w =$	0.2051	m^3	$V_a =$	0.01 m^3
	$V_c =$	0.0813	m^3	$V_t =$	0.5658 m^3
	$V_{ca} =$	0.2694	m^3	$V_{fa} =$	0.4342 m^3
	$W_{fa} =$	738.1682			

- Tabla 13. Ajuste por el contenido de humedad del agregado.

Ajuste por el contenido de humedad del agregado	
$W_{ca} =$	732.760668
$W_{fa} =$	781.71344

Tabla 14. Ajustes por agua

Ajustes por agua		
H=10	cm	
Vol=	196.35	cm^3

Tabla 15. Dosificación en kg.

AGUA	0.335824	kg	335.823996	gr
CEMENTO	0.4025175	kg	402.5175	gr
GRAVA	1.15102046	kg	1151.02046	gr
ARENA	1.22791547	kg	1227.91547	gr

5.2.1 Caracterización final del concreto.

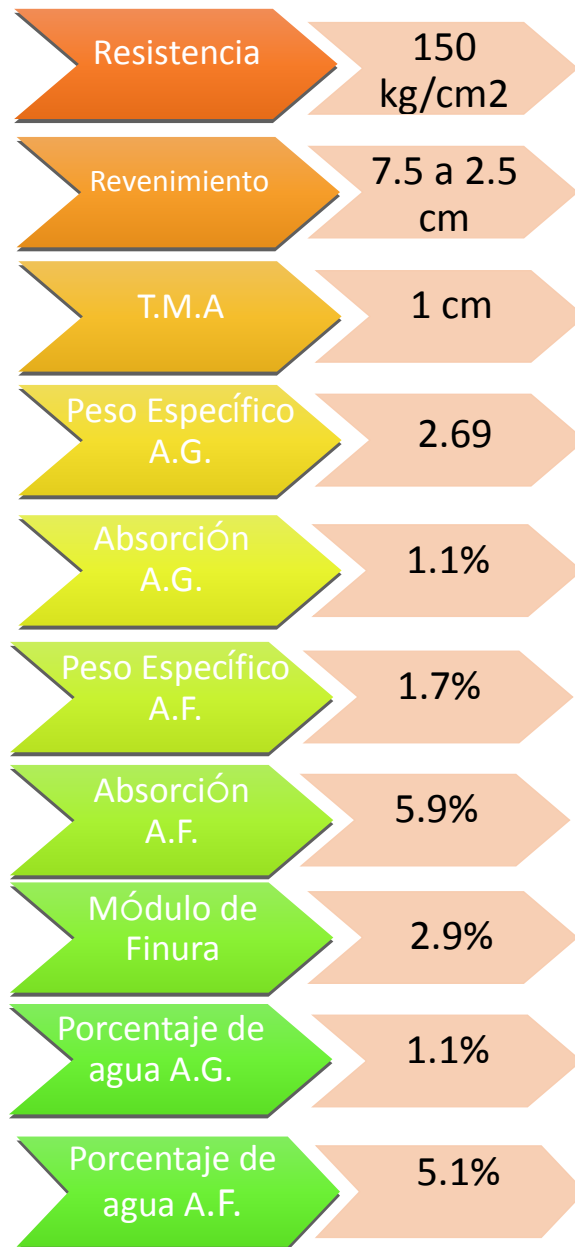


Ilustración 11. Características del concreto empleado.

5.3. Dosificación de concreto para elaboración de especímenes.

Tabla 16. Dosificación en kg

MATERIAL	PESO (kg)
Agua	0.34
Cemento	0.4
Grava	1.15
Arena	1.23

Los especímenes (cilindros de concreto de 10 cm de altura por 5 cm de diámetro) fueron curados por 28 días a 23° y 50% de humedad relativa. La densidad aparente del mortero es el cociente del peso de los cilindros dividido entre su volumen.

5.4. Caracterización Física del catalizador.

En la siguiente tabla se muestra el band gap de ambos dopantes (S y Fe) cuyos valores van del 3.18 al 3.1 eV. Valores que compiten con el TiO₂ comercial, sin embargo es en área superficial donde se pueden observar cambios favorables pues se presenta una extra cobertura de superficie cuando se presenta un dopante. Este cambio se relaciona a la estructura cristalina y a la textura que proporciona el uso del microondas.

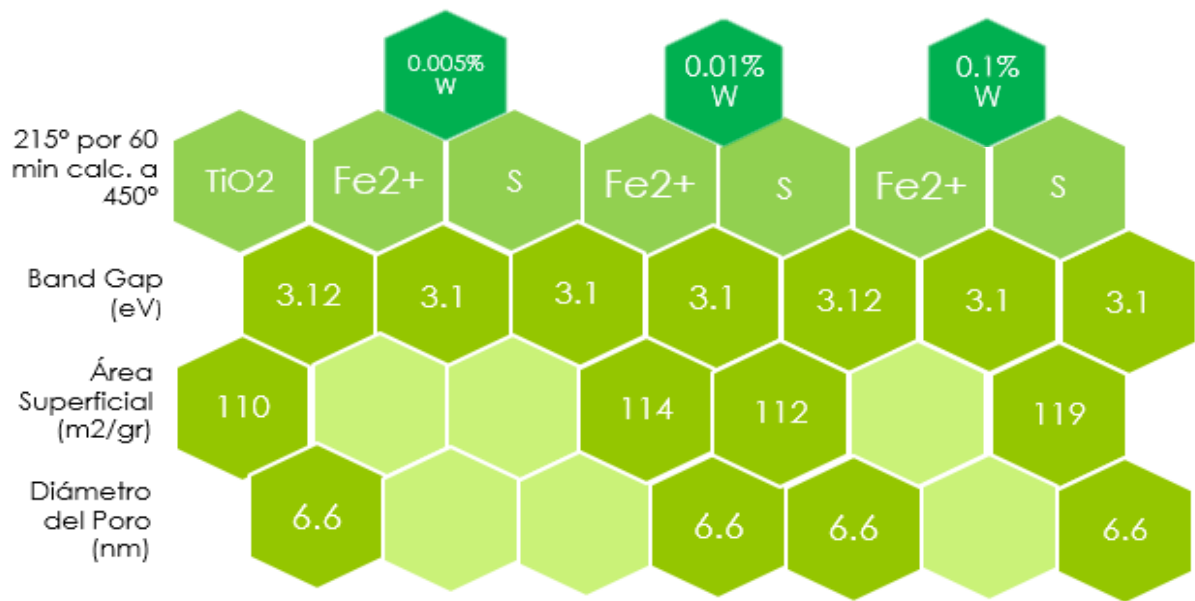
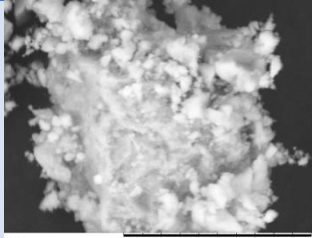
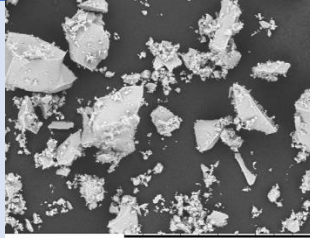
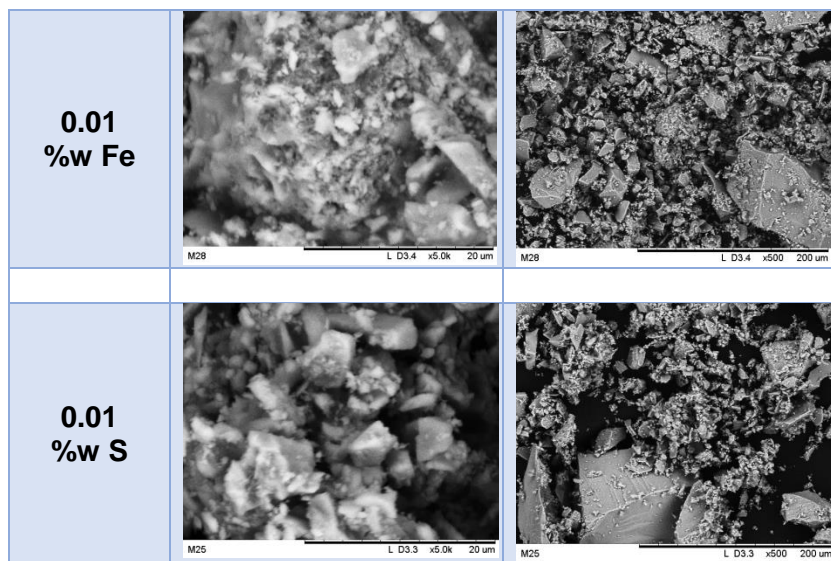


Ilustración 12. Resultados de Band Gap, Área Superficial y Diámetro de poro.

Por su lado, en la tabla que se observa a continuación en las microimágenes SEM, vemos como la geometría se asemeja a romboedros con distintos tamaños de partículas sin dispersión homogénea.

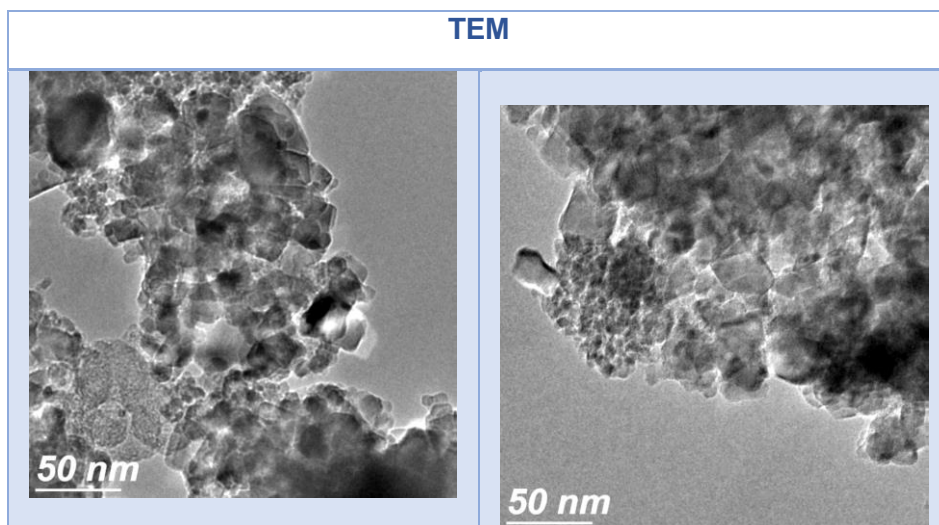
Tabla 17. Microimágenes SEM de TiO₂, Fe y S:TiO₂ sintetizados a 215°C por 60 ' y calcinado a 450° por 3 hrs..

Material	20 µm	200 µm
TiO ₂		
	M22 L D3.3 x5.0k 20 µm	M22 L D3.3 x500 200 µm



Así mismo en para las TEM del dopante a 0.1% de S, vemos como su morfología se compone de distintos tamaños de partículas y en distintas direcciones con formas de agujas y prismáticas. Sin embargo no se observan cambios importantes entre los tres, debido probablemente al pequeño porcentaje de hierro y azufre.

Tabla 18. Microimágenes TEM, donde a) es TiO_2 sintetizado a 215°C por 30' y calcinado a 550°C por 3 hrs. y b) es $\text{S}:\text{TiO}_2$ sintetizado a 215°C por 60' calcinado a 550°C por 3 hrs.



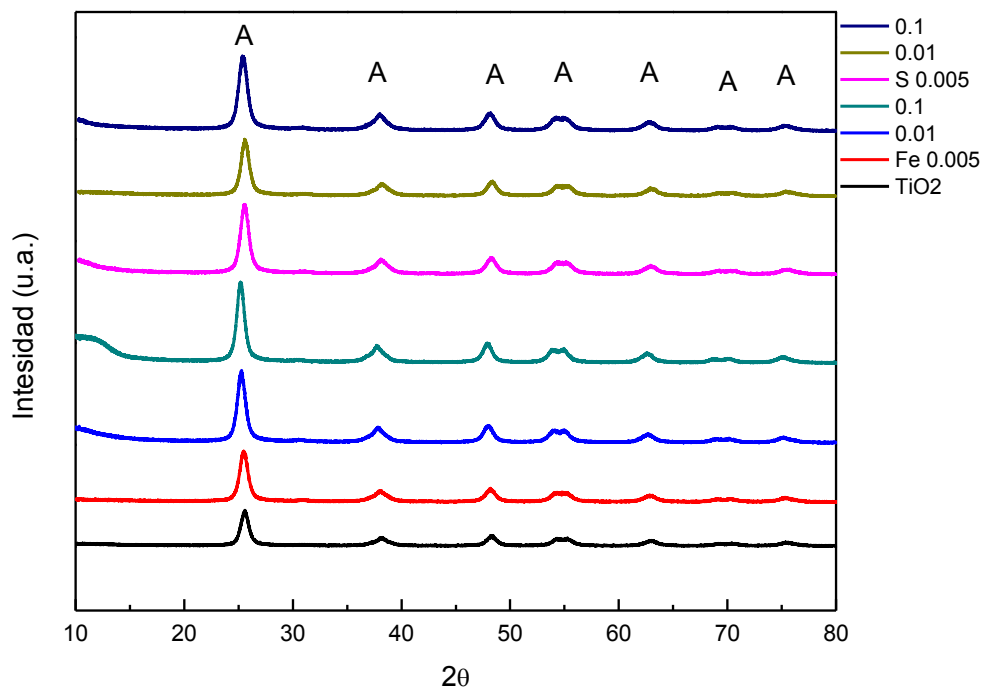
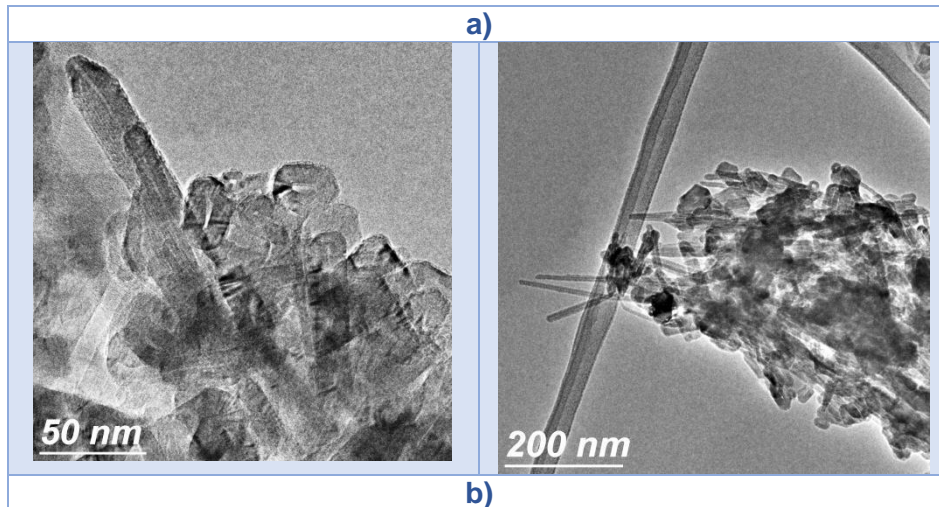


Ilustración 13. Modelo XRD de los tres tipo de catalizadores: S:TiO_{2,y}Fe:TiO₂ al 0.1%, al 0.01% y al 0.005% así como TiO₂ simple.

Se observa que para todos los catalizadores TiO₂, S:TiO₂ y Fe:TiO₂ a sus distintas concentraciones 0.1, 0.01 y 0.005% sintetizados a 215°C en microondas y calcinados a 550°C, los ángulos se encuentran en posición 2 θ que corresponde a

la fase anatasa (A) del TiO_2 [42] se encuentra presente en primer plano, sin presencia de la fase rutilo ni alguna otra fase cristalina.

En la siguiente ilustración se muestra el estudio de la espectroscopia Raman. En esta técnica es posible observar que para los tres casos existen 4 líneas que corresponden a la fase anatasa. No hay presencia, como en los resultados XRD, de fase rutilo.

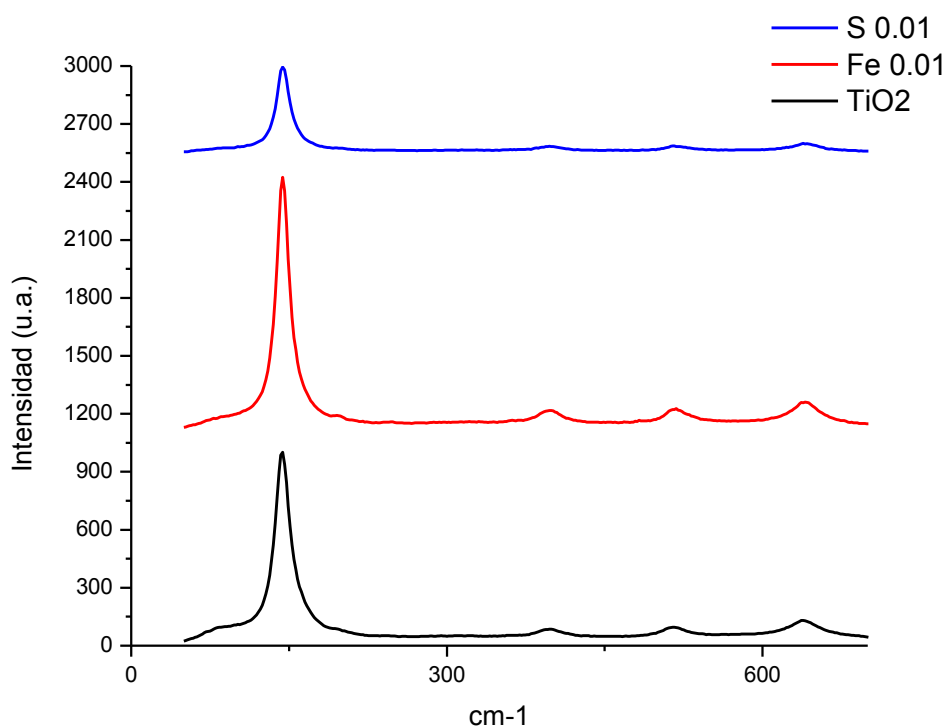


Ilustración 14. Espectroscopía Raman para los catalizadores TiO_2 , Fe: TiO_2 , y S: TiO_2 .

Una vez caracterizado el material, se procedió a evaluar si actividad fotocatalítica.

5.5 Pruebas de auto limpieza

Pasados los 28 días correspondientes, los cilindros fueron sometidos a corte obteniendo de cada uno 5 muestras de 2 cm de espesor en promedio, que

posteriormente se convertirían en las bases de prueba. El motivo de que se haya buscado esta forma en los especímenes fue para poder colocarlos en el UV-VIS equipado con una esfera de integración.



Ilustración 15. Imagen del espectrofotómetro Varian, Cary 5000 UV-Vis utilizado.



Ilustración 16. Esfera de integración.

Se utilizó un total de 3 rebanadas por tipo de catalizador, obteniendo un total de 9 muestras expuestas al sol de 10 am a 4 pm por 3 días (radiación máxima promedio durante ese horario en la ciudad de Querétaro es de 1209 W/m² [43]). Tomamos lecturas del progreso de autolimpieza cada hora en el UV-VIS, las cuales se muestran en las gráficas presentadas a continuación.

Posterior a esto, se tomó el peso de las rebanadas antes y después de someterlos a la absorción de los polvos para conocer su grado de absorción en cada caso distinto.

Durante este tiempo, poco a poco y hora con hora pudimos observar como el proceso de autolimpieza se efectuaba a distinto grado según el tipo de polvo y de manchado; fue inevitable no notar a simple vista el cambio de cada muestra, no solo visualmente si no con las lecturas que lanzaban las gráficas.

Cabe mencionar que cómo se mencionó anteriormente, durante esos 3 días, la radiación solar fue excelente e incluso hubo algo de humedad lo que contribuyó ampliamente al buen desempeño en el proceso de autolimpieza. Lo que da lugar a creer que de no presentarse estas mismas condiciones, quizá el tiempo de limpieza sería mucho mayor al mencionado.





Ilustración 17. Fotografías de cilindros de concreto rebanados para iniciar muestreo. Los rojos son aquellos contaminados con jugo de arándano donde se medirá la autolimpieza, los blancos son después de 8 horas de exposición al sol

Para evaluar la foto degradación del colorante (jugo), se monitoreo el porcentaje de reflectancia difusa (%R). La reflectancia (por lo general medida como porcentaje) es una medida de la relación que existe entre la energía de luz que se refleja en una superficie y la cantidad total de luz. Las medidas de la reflectancia (generalmente para longitudes de onda visible en el caso de semiconductores o en el ultravioleta en el caso de aislantes), proporcionan información acerca de la estructura electrónica de los sólidos, así como del estado de la superficie del material.

Pueden realizarse dos tipos diferentes de medidas de reflectancia: directa y difusa. La reflectancia directa se realiza directamente midiendo el haz de luz reflejado en el ángulo de reflexión correspondiente.

Generalmente se realizan estas medidas en incidencia normal (haz de luz perpendicular a la superficie), para lo cual existen accesorios acoplables a los espectrofotómetros. La reflectancia difusa consiste en la medida de la luz que ha sido difundida por la superficie del material en todas direcciones.

Para medir reflectancia difusa se utiliza una esfera integradora (Ilustración 9). El papel de la esfera integradora es recoger y enviar al detector toda la luz que provenga de la muestra, cualquiera que sea su dirección de salida.

Se observa que en 8 horas se produjo una recuperación casi total del color natural de las muestras. Podemos observar que la línea que representa la total contaminación (M+Jugo) y la total limpieza (mortero + TiO_2) son los polos y límites de comparación donde el eje x representa en nanómetros (10^{-9} m) la longitud de onda de acuerdo a la reflectancia difusa representada en el eje y en porcentajes del 0 al 60. Se puede concluir que el TiO_2 aumenta la reflectancia total del sistema. A medida que aumenta el tiempo de exposición al sol, se puede observar una mayor intensidad para cada longitud de onda.

El monitoreo fue realizado para los tres tipos distintos de muestreo: TiO_2 , TiO_2 dopado con 0.01% de S y TiO_2 dopado con 0.01% de Fe^{2+} .

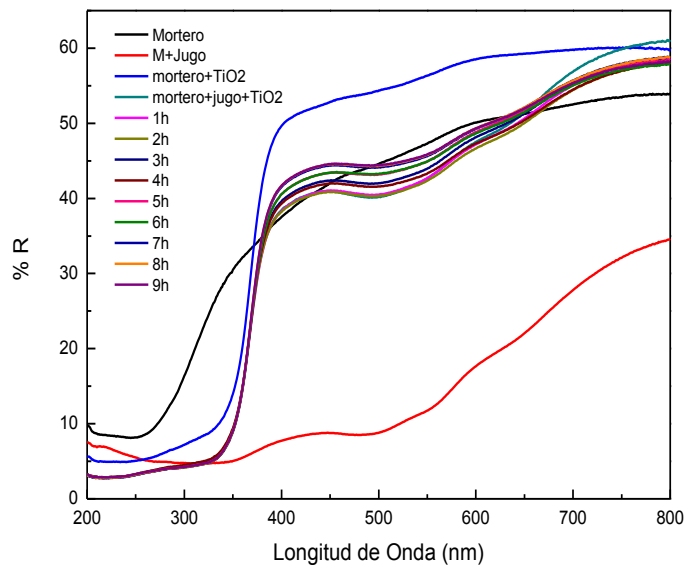


Ilustración 18. % de Reflectancia Difusa de un concreto impregnado con TiO_2 (Degussa P25) y manchado jugo de arándano como colorante orgánico.

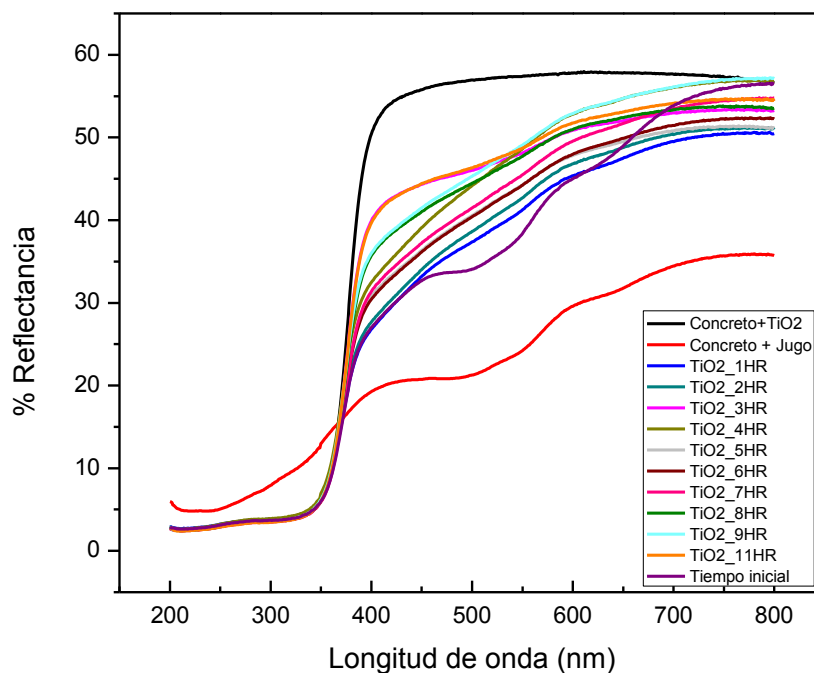


Ilustración 19. %Reflectancia vs. Longitud de onda (nm) en muestras simples (TiO_2) como fotocatalizador, contaminado con jugo de arándano como colorante orgánico y expuesto al sol por 10 hrs.

$$\%R = \frac{t_0}{t_8} \times 100 \quad (11)$$

$$t_0 = 26.14$$

$$t_8 = 50.10$$

$$\%R = \frac{26.14}{50.10} \times 100$$

$$\%R = 52.18$$

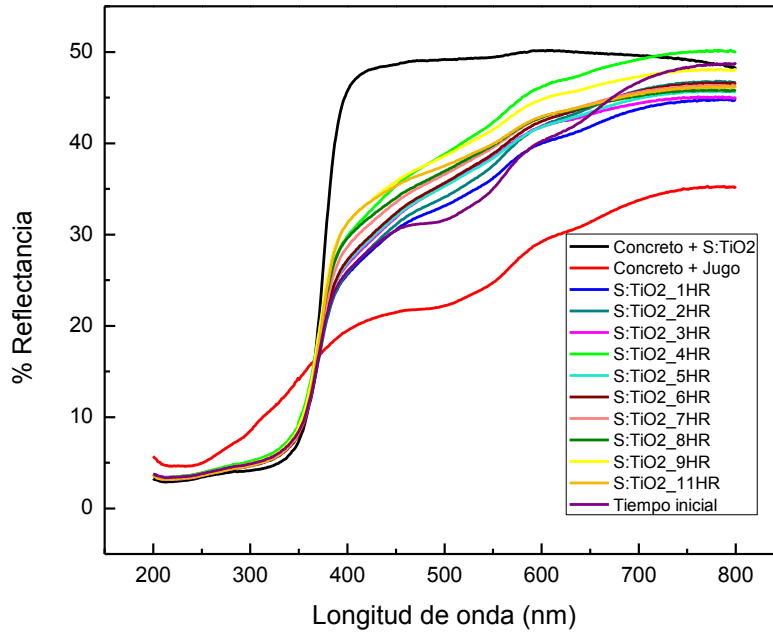


Ilustración 20. %Reflectancia vs. Longitud de onda (nm) en muestras S:TiO₂ como fotocatalizador, contaminado con jugo de arándano como colorante orgánico y expuesto al sol por 10 hrs.

$$\%R = \frac{t_0}{t_8} \times 100$$

$$t_0 = 26.81$$

$$t_8 = 43.69$$

$$\%R = \frac{26.81}{43.69} \times 100$$

$$\%R = 61.69$$

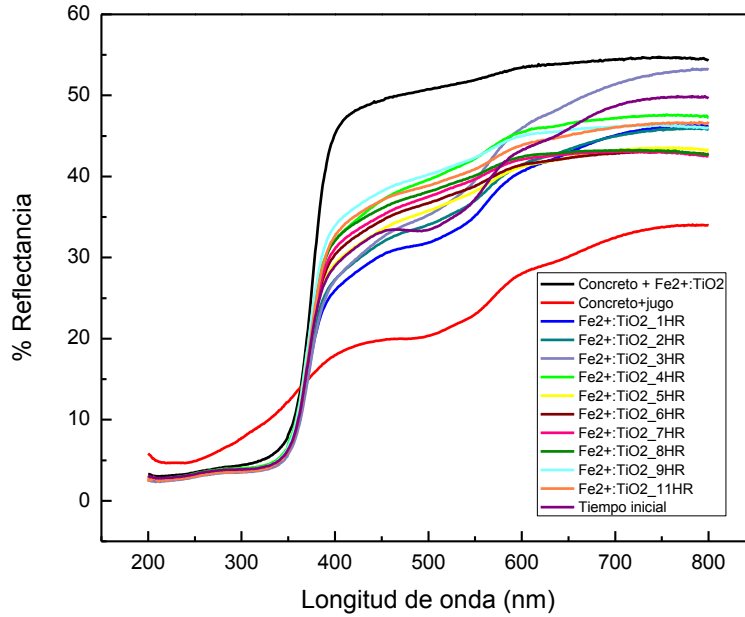


Ilustración 21. %Reflectancia vs. Longitud de onda (nm) en muestras (Fe: TiO₂) como fotocatalizador, contaminado con jugo de arándano como colorante orgánico y expuesto al sol por 10 hrs.

$$\%R = \frac{t_0}{t_8} \times 100$$

$$t_0 = 29.21$$

$$t_8 = 42.30$$

$$\%R = \frac{29.21}{42.30} \times 100$$

$$\%R = 69$$

La siguiente Tabla 19 muestra la relación de la reflectancia con el tiempo transcurrido en horas durante el periodo de exposición solar para cada tipo de polvo. Se muestra una gráfica donde se puede ver la variación más explícitamente.

tiempo (hrs)	TiO ₂		Fe ²⁺ :TiO ₂		S:TiO ₂	
	%R	%R _i /%R ₀	%R	%R _i /%R ₀	%R	%R _i /%R ₀
concreto sin manchar	37.7	1	37.7	1	37.7	1
t ₀	55.5	0.97883598	48.6	0.90671642	46.46	0.92549801
t ₁	49.5	0.87301587	42	0.78358209	41	0.81673307
t ₂	50.7	0.89417989	42.4	0.79104478	42.97	0.8559761
t ₃	53	0.93474427	46.7	0.87126866	42.46	0.84581673
t ₄	55.6	0.98059965	44.5	0.83022388	46.99	0.93605578
t ₅	50.7	0.89417989	41.2	0.76865672	42.31	0.84282869
t ₆	51.3	0.9047619	41.5	0.77425373	42.5	0.84661355
t ₇	54	0.95238095	42.2	0.78731343	43.5	0.86653386
t ₈	52.5	0.92592593	42.5	0.79291045	43.48	0.86613546
t ₉	55	0.97001764	44.9	0.83768657	45	0.89641434
t ₁₁	53	0.93474427	44.4	0.82835821	43.43	0.86513944

Tabla 19. Tabla que muestra la reflectancia de las 3 diferentes pruebas durante las 10 hrs de exposición solar.

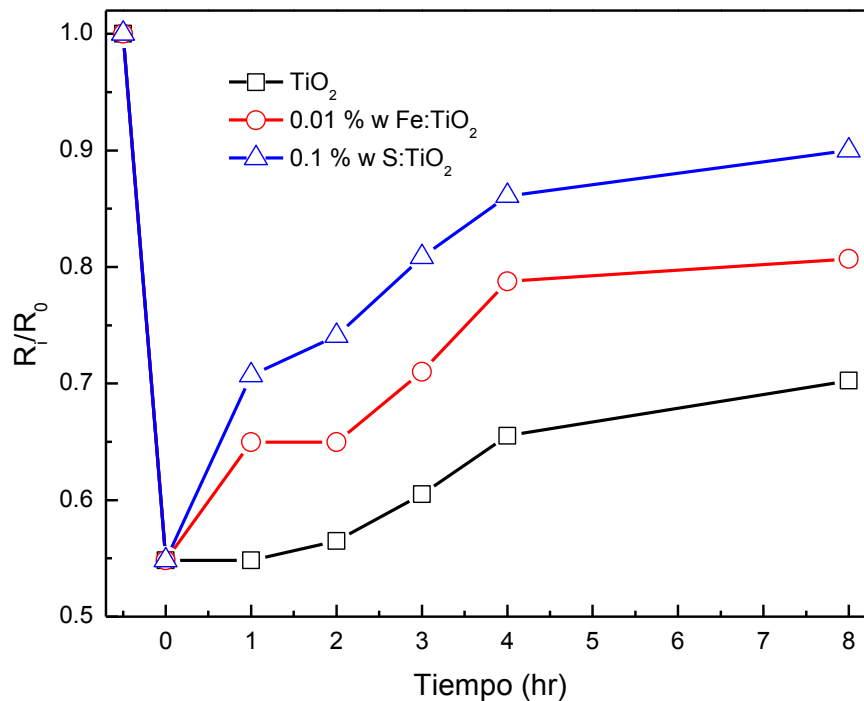


Ilustración 22. Resultados de descolorización (%R_i/%R₀) durante el tiempo (hrs) de exposición a fotodegradación para los 3 distintos tipos de polvos.

5.5. Análisis de Resultados

5.6.1. Absorción del colorante orgánico.

Una propiedad del concreto que interesa para asumir un veredicto más certero sobre el uso de este recubrimiento es la velocidad y comportamiento del concreto ante la absorción de la humedad el cual depende de su estructura celular.

La porosidad se refiere a pequeñísimas cámaras de aire comunicadas entre sí que se forman por la conexión de conductos capilares naturales o artificiales. La cantidad, tamaño, forma y distribución de estos poros tienen una influencia decisiva sobre la capacidad de aislamiento térmico y el comportamiento ante la humedad del material.

La capilaridad son aquellos canales de diámetro finísimo que serpentean a través del material como una red en conexión con el aire y entre sí donde también influye a forma y el diámetro de los canalillos.

Cuando capas de material de poros finos están en estrecho contacto con otros poros de mayores dimensiones, la humedad siempre avanza de los poros gruesos a los finos, nunca al revés [3]. Los materiales densos no absorben mucha cantidad de agua por su pequeña cantidad de poros pues al no todos absorber agua, la absorción máxima de humedad del concreto denso oscila entre 10 y 15% y se absorbe muy lentamente pues no hay una red capilar como tal. Sin embargo la capacidad de absorción no es fijado solamente por la cantidad de poros sino también por la naturaleza de los agregados.

Debido a esto, se llevó a cabo una medición de la absorción del jugo en las muestras:

Material	mm
TiO ₂	3.6
TiO ₂	1.7
0.01% Fe ²⁺	2.5
0.01% Fe ²⁺	1.7
0.01% Fe ²⁺	1.8
0.01% S	2.6
0.01% S	2.9
0.01% S	4.2

Tabla 20. Longitud de penetración de jugo en muestras.



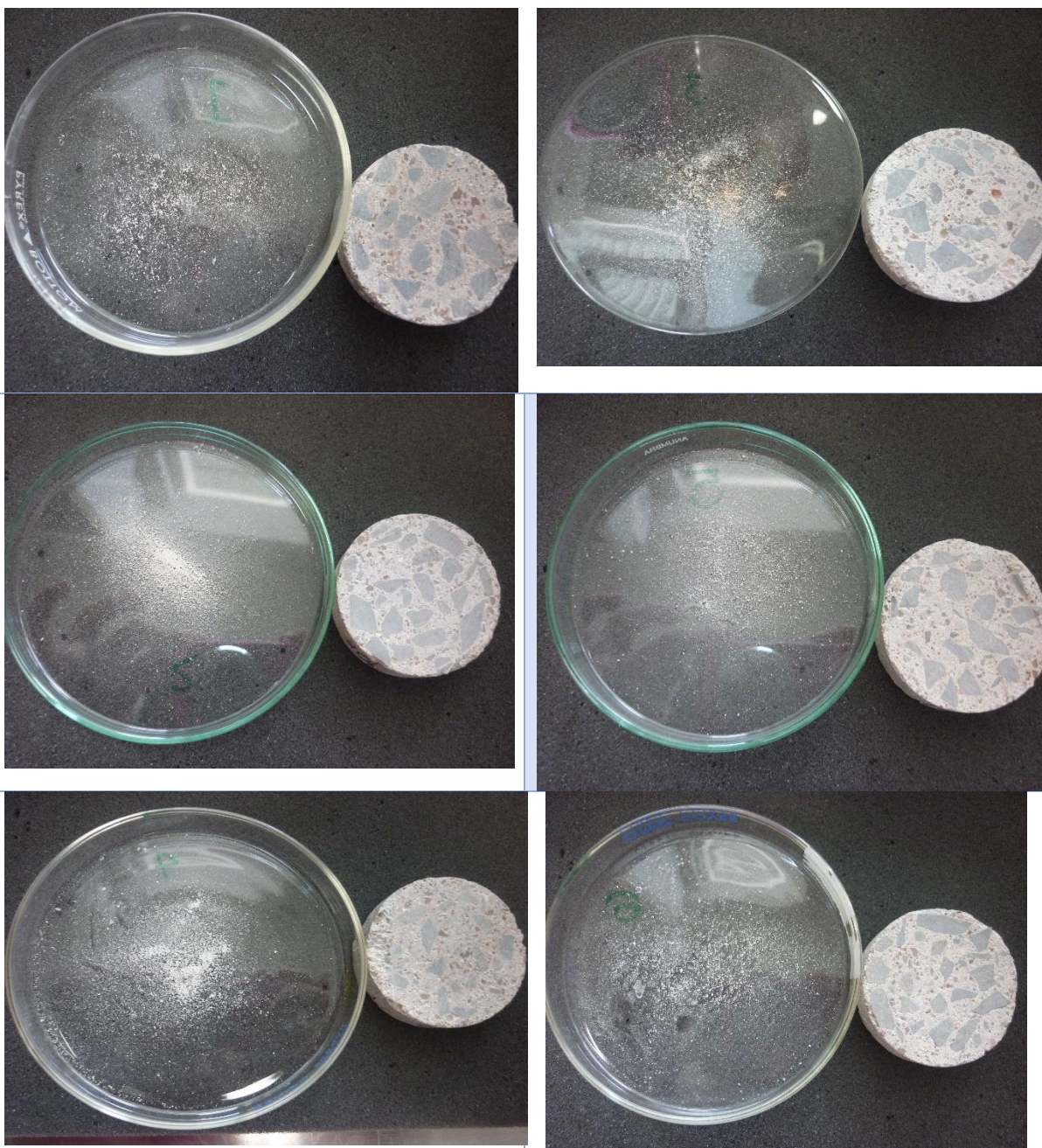


Ilustración 23. . Fotografías de corte de las muestras para mostrar el total de absorción.

Así mismo, se midió el desprendimiento del polvo después de su aplicación y exposición solar.

Material	gr
TiO₂	0.03105
TiO₂	0.033
0.01% Fe²⁺	0.03745
0.01% Fe²⁺	0.0323
0.01% S	0.02975
0.01% S	0.0403

Tabla 21. Peso de polvo retirado en muestras.



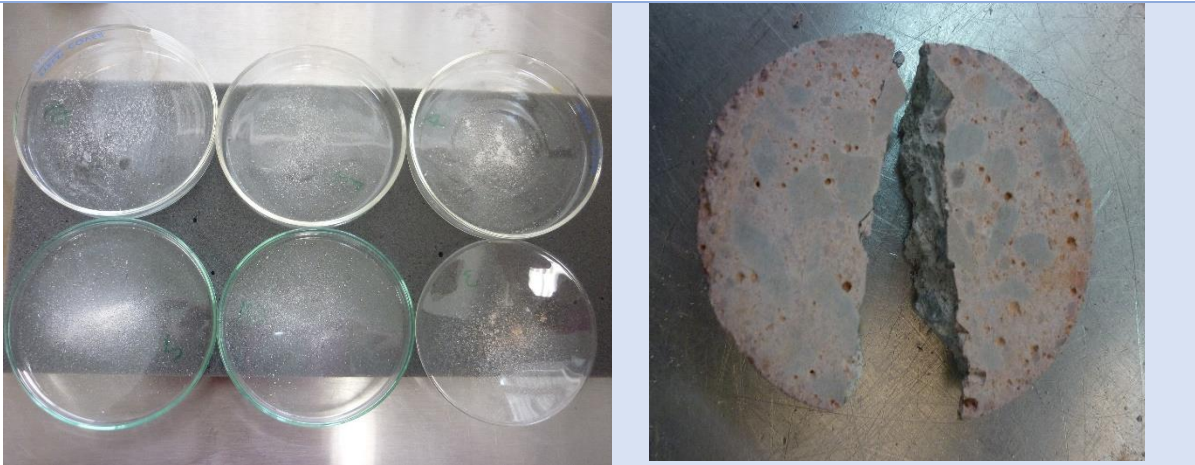


Ilustración 24. Fotografías del proceso de raspado de las muestras después de realizar las pruebas solares.

VI. CONCLUSIONES

El empleo de la nanotecnología en nuestros sistemas constructivos mejorando su comportamiento, uso, conservación y estética en todo tipo de edificaciones hechas a base materiales pétreos como lo es el concreto es algo real y palpante. En esta ocasión se experimentó con este recubrimiento ya tan nombrado que es el Dióxido de Titanio, modificando y aumentando su capacidad fotocatalítica para que pudiera ser activada también con la luz solar.

De acuerdo con los resultados obtenidos, el método de síntesis del dióxido de titanio empleado, además de funcionar de acuerdo a lo esperado foto degradando el jugo de arándano como colorante orgánico en las 8 horas de exposición al sol, permite concluir que no solo es altamente efectivo sino que además proporciona propiedades estructurales adicionales a las estimadas como una mayor área superficial en las partículas del polvo e incluso un aspecto más natural y estético durante su aplicación a las muestras de concreto que el que proporcionó el sintetizado por métodos de calentamiento convencionales.

Esto quiere decir que el uso del microondas proporcionó una rápida generación de calor transformando la morfología de la estructura interna del TiO₂ y el desempeño del polvo con sus distintos dopantes (0.01% de S y 0.01% de Fe) llevaron a cabo su función de autolimpieza de manera conveniente logrando una superficie visualmente aceptable y descontaminada en un corto periodo de tiempo y sin mayores herramientas que el mismo medio ambiente.

En resumen, los objetivos planteados han sido ejecutados positivamente, se mejoró el servicio que ofrece el dióxido de titanio comercial al activarse no solo con luz solar si no también bajo condiciones de iluminación emitida por focos comunes ampliando su uso no solo en exteriores sino también en el interior de cualquier lugar. Además, se realizó con la visión de ser amigable con el medio ambiente, siempre ahorrando energía con el uso del microondas.

VII. COMENTARIOS FINALES SOBRE SOSTENIBILIDAD.

El dilema del desarrollo sostenible no es si contaminar o no, si no cuánto, cómo y dónde, puede el ser humano no ejercer su derecho a contaminar sin autodestruirse. El desarrollo sostenible no exige un crecimiento 100% limpio, ni implica cero emisiones, sino que se basa en conocer los límites de contaminación y explotación que el medio ambiente puede soportar., para evitar sobrepasar dichos límites.

El desarrollo sostenible tiene como eje central la protección del medio ambiente y la explotación razonable de los recursos naturales, como condiciones indispensables para la vida humana. Sin embargo, el desarrollo sostenible no busca proteger al medio ambiente por sus virtudes o características propias, sino por ser un elemento indispensable para la vida y desarrollo de la especie humana. El objetivo es proteger al medio ambiente para que este pueda seguir sirviendo a

la humanidad. De tal forma que el desarrollo sostenible tiene un enfoque antropocéntrico y no biocéntrico.

Las actividades económicas basadas en la sobre explotación de los recursos naturales deben contabilizarse en su totalidad como crecimiento económico, ya que con ello se promueven actividades económicas que frenan el desarrollo sostenible, atentan contra el medio ambiente y ponen en peligro el crecimiento económico de generaciones venideras.

Una relativamente nueva corriente de economistas ambientales ha comenzado a desarrollar modelos de crecimiento económico que a su vez permiten la vulnerabilidad ambiental del planeta, es decir, modelos de desarrollo sostenible. Esta corriente parte de la base de que el crecimiento económico y la protección del medio no están una en contra de otra si no que por el contrario el desarrollo sostenible logrará que ambos coexistan [6, p. 32].

El crecimiento de los países pobres que en buena medida se basa en la explotación de recursos naturales, debe ser balanceado con procesos más limpios y menor dependencia de recursos naturales de los países ricos. Así mismo, los países ricos deben utilizar cada vez menos los servicios ambientales del planeta (como la función del medio ambiente de purificar el aire), para que dichos servicios sean aprovechados por los países pobres que requieren desarrollarse económicamente.

La economía ambiental todavía no alcanza un grado de desarrollo que permita su reconocimiento y aplicación generalizada, sin embargo es una rama de la economía reciente y no hay duda que en el mediano plazo será una disciplina obligatoria para la planeación económica gubernamental.

Otra variable a considerar es sin duda la tecnología, que en la medida en que se desarrollen nuevas tecnologías que permitan continuar con el crecimiento se

pueda reducir los niveles de contaminación y el uso de recursos naturales, se podrá lograr el desarrollo sostenible.

Por otro lado no siempre basta con contar con los recursos necesarios para la adquisición de tecnología limpia si no que deben combinarse otros factores. Pues cuando no hay suficiente cultura hacia el medio ambiente o cuando la legislación es permisiva en materia de contaminación y uso indiscriminado de recursos naturales, el uso de tecnologías más limpias será visualizado por las empresas como algo innecesario, poco importante y como un gasto injustificado. Por ello queda más que claro que la tecnología por sí misma no es suficiente para la consecución del desarrollo sostenible. Es necesario contar con los recursos económicos para adquirir la tecnología y contar con políticas ambientales que justifiquen tal adquisición y con una arraigada cultura ambiental social y empresarial.

La construcción sustentable ha ido ganando espacio en el mercado y así lo seguirá haciendo, ya que la preocupación por el medio ambiente es una prioridad a nivel global, por lo que resulta importante que las empresas dedicadas a la construcción tradicional colaboren cada vez más con aquellas que trabajan con materiales sostenibles, por lo que el evento buscó que se conocieran entre sí y dar a conocer las propuestas de todas las empresas

VIII. REFERENCIAS

- [1] R. Cremoux, *Acciones Para Mejorar el Medio Ambiente en la Ciudad de México*, México, D.F.: Fundación el Manantial, A.C., I.A.P., 1992, p. 11.
- [2] A. Terán, «Slide Share,» 06 Septiembre 2012. [En línea]. Available: <http://www.slideshare.net/fredyteran/sistemas-constructivos-14184659#btnNext>. [Último acceso: 10 Marzo 2014].
- [3] F. Eichler, *Patología de la Construcción*, Barcelona: Labor, S.A., 1974, p. 7.
- [4] Á. Sánchez, «Formulación de la teoría general de sistemas,» de *Sistemas arquitectónicos y urbanos*, México, Trillas, 1978, p. 16.
- [5] M. V. Polión, *Tratado de arquitectura*, Roma, 15 a.c..

- [6] R. Auriolles Walss, *Globalización, Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible*, México: Porrúa, 2010, p. 13.
- [7] S. C. Escobar, *Materiales de Construcción para edificación y obra civil*, México: Club Universitario, 2010, p. 20.
- [8] T. Figueroa y R. Palacios, «Patologías, causas y soluciones del concreto arquitectónico en Medellín,» *IEA*, vol. 10, nº ISSN 1794-1237 , pp. 125-127, 2008.
- [9] A. C. Institute, *Manual de Concreto*, Michigan: ACI, 2007.
- [10] T. Love, «El concreto como material de construcción,» de *El concreto en la construcción*, México, Trillas, 2006, p. 7.
- [11] M. A. T. H., «Concreto,» México, Patria S.A., 1962, p. 15.
- [12] A. H. Nilson, D. Darwin y C. W. Dolan, «Design of concrete structures,» 13 ed., Mc Graw Hill, 2004, p. 324.
- [13] CFE-UNAM, «Manual de Tecnología del concreto,» México, Limusa, 1994, p. 17.
- [14] A. C. Institute, *Standard Practice for Selecting Proportions for Normal Heavyweight and Mass concrete*, Michigan: ACI, 1997.
- [15] F. Gomá, de *El cemento portland y otros aglomerantes*, Barcelona, editores técnicos asociados, 1979, p. 14.
- [16] Kohlhaas y Labahn, «Prontuario del cemento,» Wiesbaden, ETA S.A., 1985, p. 10.
- [17] Labahn/Kohlhaas, «Reseña Histórica del cemento,» de *Prontuario del Cemento*, Barcelona, Editores, Técnicos Asociados., 1985, p. 145.
- [18] R. O. Páramo, «Tesis: Patología del concreto,» Michoacan, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hgo., 2009, p. 25.
- [19] R. Cremoux, «Contaminación Atmosférica,» de *Acciones Prácticas para mejorar el medio ambiente en la ciudad de México*, México, Fundación el Manantial A.C., I.A.P., 1992, p. 49.
- [20] J. T. Rodríguez, «Contaminación Ambiental,» de *El aire que respiramos*, España, IBIS, 1993, p. 95.
- [21] R. S. Fonfría y J. d. P. Ribas, «Contaminación Atmosférica,» de *Ingeniería Ambiental, contaminación y tratamientos.*, España, Alfaomega, 1999, p. 60.
- [22] B. E. Jiménez, de *Contaminación Ambiental en México*, México, Limusa, 2001, p. 134.
- [23] F. Eichler, «Leyes físico-constructivas,» de *Patología de la Construcción*, Barcelona, Biblioteca Técnica de la Construcción, 1974, p. 313.
- [24] E. B. Grunau, de *Lesiones en el hormigón*, España, CEAC, 1992, p. 73.
- [25] M. Rauf y S.S. Ashraf, «Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 151, pp. 10-18, 2009.
- [26] A. Maury y N. D. Belie, «Estado del arte de los materiales a base de cemento que contienen TiO₂: propiedades auto-limpiantes,» *Materiales de*

Construcción, vol. 60, nº 298, pp. 35-37, 2010.

- [27] J. V. S. d. Melo y G. Trichês, «Evaluation of the influence on Environmental conditons on the efficiency of photocatalytic coatings in the degradation of Nitrogen Oxides (NOx),» *Building and Environment*, vol. 10.1016, p. 8, 2011.
- [28] A. M. Ramirez, K. Demeestere, N. d. Baile, T. Mäntylä y E. Levänen, «Titanium dioxide coated cementitious materials for air purifying purposes: preparation, characterization an toluene removal potential.,» *Builing and Environment*, vol. 832, nº 45, p. 833, 2009.
- [29] C.-s. P. Jun Chen, «Photocatalytic construction and building materials: from fundamentals to applications,» *Building and environment.*, vol. 44, pp. 1902-1095, 2009.
- [30] H. Barberousse, B. Ruot, C. Yéprémian y G. Boulon, «An assessment of facade coatings against colonisation by aerial algae and cyanobacteria,» *Builing and Environment*, vol. 42, nº 2555-2561, 2007.
- [31] k. Fujishima, T. N. Rau y D. A. Tryk, «Titanium Dioxide Photocatalysis.,» *El sevier*, vol. 84, p. 38, 2010.
- [32] D. Banhenmann, «Mechanism of Organic Transformation on Semiconductor Particles”. Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy,» E. Pelizzetti and M. Schiavell, 1991, pp. 176-251.
- [33] J. Ananpattarachai, P. Kajitvichyanukul y S. Seraphin, «Visible light absorption ability and photocatalytic oxidation activity of various interstitial N-doped TiO₂ prepared from different nitrogen dopants,» *Journal of Hazardous Materia*, 2009.
- [34] K. Esquivel, M. G. J, F. Rodríguez, M. González, L. Escobar-Alarcón, L. Ortiz-Frade y L. Godínez, «Titanium dioxide doped with transition metals (MXTi₁-XO₂, M: Ni, Co): synthesis and characterization for its potential application as photoanode,» *Journal of Nanoparticle Researc*, pp. 1-13, 2011.
- [35] H. Tian, J. Ma, K. Li y J. Li, «Hydrothermal synthesis of S-doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic ability for degradation of methyl orange.,» *Ceramics International*, vol. 35, pp. 1289-1292, 2009.
- [36] L. M. Sikhwivhilu, S. Mpelane, N. Moloto y S. S. Ray, «Hydrotermal synthesis of TiO₂ nanotubes: microwave heating versus conventional heating.,» Republica de África del Sur, 2009.
- [37] C. Yuan, W. Hong-juan y X. Zhi-ning, «Advances in microwave assisted synthesis of ordered mesoporous materials.,» *El Sevier*, vol. 19, p. 658, 2009.
- [38] Z. Jian-yu, Z. Jing-xia, Z. Hui-fen, Q. Wen-qing, C. Li-yuan y H. Yue-hua, «Microwave-assisted synthesis and characterization of ZnO-nanorod arrays,» *Science Direct*, vol. 19, p. 1578, 2009.
- [39] X. Lu, Y. Ma, B. Tian y J. Zhang, «Preparation and characterization of Fe-TiO₂ films with high visible photoactivity by autoclaved-sol method at low temperature,» *Solid State Sciences*, vol. 13, pp. 625-629.
- [40] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh y K. Asai, «Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping,» *Applied Physics Letters*, vol. 81, pp. 454-456, 2002.

- [41] A. Fujishima, T. N. Rau y D. A. Tryk, «Titanium Dioxide Photocatalysis,» *El Sevie*, 2000.
- [42] C. W. Dunhill, F. Pgae, Z. A. Aiken, S. Noimark, G. Hyett, A. Kafizas, J. Pratten, M. Wilson y I. P. Parkin, «Nanopartulate silver coater-titania thin films- Photo-oxidative destruction of stearic acid under different light sources and antimicrobial effects under hospital lighting conditios,» *El Servier*, vol. 220, p. 116, 2011.
- [43] G. C.-L. J. Levresse, J. Trillta, P.-E. R., A. Kotzarenko y Carrillo-Chavez, « A.. Centro de Geociencias, Meteostacion, UNAM.,» Querétaro.
- [44] A. C. Institute, Standard Practice for Selecting Proportions for Normal Heavyweight, and Mass Concret, Michigan: ACI, 1997.
- [45] C. H. X. S. H. Yang, « Synthesis of homogeneous PVP-capped SnS2 submicron particles via microwave irradiation,» *Materials Letters*, vol. 60, pp. 3714-3717, 2006.
- [46] C. Han, M. Pelaez, V. Likodimos, A. Kontos, P. Falaras, K. O'Shea y D. Dionysiou, «Innovative Visible Light-activated Sulfur doped TiO2 for Water Treatment, Applied Catalysis B: Environmental,» , *In Press, Accepted Manuscript*.
- [47] C.-H. Huang, Y.-T. Yang y R.-A. Doong, «Microwave-assisted hydrothermal synthesis of mesoporous anatase TiO2 via sol-gel process for dye-sensitized solar cells,» *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 142, pp. 473-480.
- [48] E. Muniz, M. Góes, J. Silva, J. Varela, E. Joanni, R. Parra y P. Bueno, «Synthesis and characterization of mesoporous TiO2 nanostructured films prepared by a modified sol-gel method for application in dye solar cells,» *Ceramics International*, vol. 37, pp. 1017-1024.
- [49] G. Goncalves, P. Marques, R. Pinto, T. Trindade y C. Neto, «Surface modification of cellulosic fibres for multi-purpose TiO2 based nanocomposite,» *Composites Science and Technology*, vol. 69, pp. 1051-1056, 2009.
- [50] J. L. Escamilla-Perea, R. Nava, B. Pawelec, M. Rosmaninho, C. P.-. Ledesma, J.L.G. Fierro, L. L. Escamilla-Perea, N. R., P. B. y M. Rodríguez, «SBA-15-supported gold nanoparticles decorated by CeO2: Structural characteristics and CO oxidation activity,» *Applied Catalysis A: General*, vol. 381, pp. 42-53.
- [51] H. Yang, C. Huang, X. Su y A. Tang, «Microwave-assisted synthesis and luminescent properties of pure and doped ZnS nanoparticles,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 402, pp. 274-277, 2005.
- [52] L. Li, X. Qin, G. Wang, L. Qi, G. Du y Z. Hu, «Synthesis of anatase TiO2 nanowires by modifying TiO2 nanoparticles using the microwave heating method,» *Applied Surface Science*, vol. 257, pp. 8006-8012.
- [53] C. Peza-Ledesma, L. Escamilla-Perea, R. Nava, B. Pawelec y J. Fierro, «Supported gold catalysts in SBA-15 modified with TiO2 for oxidation of carbon monoxide,» *Applied Catalysis A: Genera*, vol. 375, pp. 37-48.
- [54] M. Behnajady, H. Eskandarloo, N. Modirshahla y M. Shokr, «, Investigation of the effect of sol-gel synthesis variables on structural and photocatalytic properties of TiO2 nanoparticles,» *In Press, Corrected Proof*..

- [55] M. Hamadani, A. Reisi-Vanani y A. Majedi, «Synthesis, characterization and effect of calcination temperature on phase transformation and photocatalytic activity of Cu,S-codoped TiO₂ nanoparticles,» *Applied Surface Science*, vol. 256, pp. 1837-1844.
- [56] T. Umebayashi, T. Yamaki, S. Tanala, T. Sumita y K. Asai, «Visible Light-Induced Degradation of Methylene Blue on S-doped TiO₂,» *Chem Lett*, vol. 32, pp. 330-331, 2003.
- [57] M. Behnajady, H. Eskandarloo, N. Modirshahla y M. Shokri, «Investigation of the effect of sol-gel synthesis variables on structural and photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles, Desalination,» *In press, Corrected Proof.*
- [58] Z. Wu, F. Dong, W. Zhao y S. Guo, «Visible light induced electron transfer process over nitrogen doped TiO₂ nanocrystals prepared by oxidation of titanium nitride,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 157, pp. 57-63, 2008.
- [59] M. Răileanu, M. Crișan, N. Drăgan, D. Crișan, A. Galtayries, A. Brăileanu, A. Ianculescu, V. Teodorescu y M. A. I. Nițoi, «Sol-gel doped TiO₂ nanomaterials: a comparative study,» *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 51, pp. 315-329, 2009.
- [60] T. F. R. Palacio, «Escuela de Ingeniería de Antioquía, Medellín, Colombia.,» *EIA*, Vols. %1 de %2ISSN 1794-1237, n° 10, pp. 121-130, 2008.
- [61] T. Figueroa y Ricardo, «Patologías, causas y soluciones del concreto arquitectónico en Medellín.,» *EIA*, vol. 10, n° ISSN 1794-1237 N, pp. 125-127, 2008.

IX. APÉNDICE

9.1 Técnica de Reflectancia Difusa (DRIFTS)

El principio de esta técnica se basa en el fenómeno de reflexión, que ocurre cuando la radiación incide sobre una muestra opaca y no absorbente. El fenómeno especular está regido por las ecuaciones de Fresnel. La fracción de la intensidad reflejada en relación a la intensidad total incidente depende de los índices de refracción del aire y la muestra (n_1 y n_2). Para el caso en que la intensidad incidente es perpendicular a una superficie plana (ángulo de incidencia igual a cero) se tiene:

$$\frac{I_R}{I_0} = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \quad (12)$$

En el caso de una superficie irregular, se puede considerar la interfase formada por pequeñas superficies orientadas en todos los ángulos posibles (Figura 17). Cada pequeña interfase refleja la luz según la ley de Fresnel, pero el efecto global es una reflexión de la luz en todas las direcciones (reflectancia difusa). En el caso de muestra de partículas, la interfase está formada por varias capas de partículas y la radiación incidente puede atravesar la primera capa y difundir hacia las capas más profundas por medio de reflexiones aleatorias, refracciones y dispersión (Figura 17c). Si además las partículas son capaces de absorber la radiación o sobre la superficie de las mismas se hallan compuestos capaces de absorber la radiación, la intensidad de la luz se verá atenuada según la ley de Lambert-Beer. Por lo tanto la radiación que penetra en este tipo de muestras de partículas sufrirá fenómenos de atenuación.

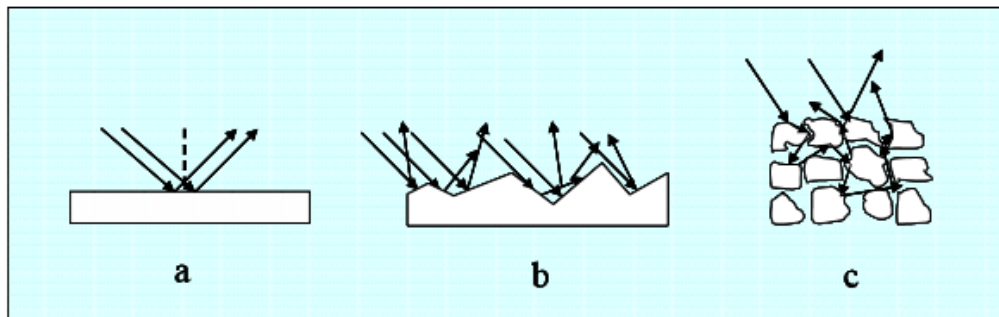


Ilustración 25. Fenómenos de reflexión de la radiación sobre un material: (a) especular, (b) irregular y (c) particulado (Fenómeno de reflectancia difusa)

La determinación de la longitud del camino óptico recorrida por la luz en este tipo de sistemas es muy difícil de establecer, sobre todo si los tamaños de las partículas que constituyen la muestra son heterogéneos. La teoría de Kubelka-Munk de la reflectancia difusa permite trabajar con este tipo de sistemas, asumiendo una capa en la interfase completamente opaca y de grosor infinito, entonces se cumple:

$$\frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} = \frac{\epsilon \cdot c}{s} \quad (13)$$

donde R_{∞} es la reflectancia de la capa infinitamente gruesa y k y s son las constante de absorción y dispersión, respectivamente. El coeficiente de absorción (k) es igual a la concentración de la especie responsable de la absorción de la radiación multiplicada por la absortividad molar definida en la ley de Lambert – Beer ($\epsilon \cdot c$). En la práctica la reflectancia difusa se mide con respecto a un estándar no absorbente y a continuación se aplica la función logaritmo a la ecuación (14) y se llega a una relación lineal con la concentración:

$$\log \frac{R_{\text{stand}}}{R} = \log \frac{1}{R} + \log R_{\text{stand}} \propto \frac{\epsilon \cdot c}{s} \quad (14)$$

R_{stand} y R representan las reflectancias del estándar o referencia y de la muestra, respectivamente ($R_{stand} > R$). El valor de $\log R_{stand}$ es constante si la luz es monocromática, entonces la ecuación (15) puede ser escrita como sigue:

$$c = cte + \frac{s}{\varepsilon} \log \frac{1}{R} \quad (15)$$

Así se llega a una expresión que relaciona la concentración de la muestra y la radiación medida en el espectro. En este caso debe tenerse en cuenta que s no es constante y depende del tamaño de partícula y del contenido de humedad. Un aumento en el tamaño medio de la partícula conlleva a una reducción del dispersión ($s \sim 1/d$) y consecuentemente a un aumento de la profundidad de penetración de la radiación en la materia, por lo tanto a un incremento en el valor de $\log (1/R)$. Debido a que s depende a su vez de la longitud de onda de la radiación, el incremento de R no es constante a lo largo del espectro. La presencia de agua no solo afecta el espectro IR por la aparición de las bandas de absorción característica, sino porque se introduce variación en el índice de refracción del medio (n_0). Es por esta razón que se debe intentar trabajar con un grado de humedad constante, pero aun así la incertidumbre en este parámetro se traslada al valor de s y dificulta el análisis cuantitativo.

En la Figura 19 se muestra en detalle el camino óptico del haz IR en el accesorio diseñado para el registro de espectros de reflectancia difusa de muestras de partículas. El accesorio DRIFTS consta de 6 espejos. Dos de ellos (3 y 4 en la Figura 19) son elipsoidales. Mientras el primero de ellos (3) focaliza el haz sobre la muestra (S), el segundo (4) colecta la radiación difusa reflejada por la muestra y la dirige al detector. En el interior de la muestra, el haz luminoso es varias veces reflejado (Figura 18c) y atenuado a su vez por la absorción de la muestra. Debido a la atenuación de la intensidad de la radiación IR en la muestra es necesario realizar una optimización de la posición de los cuatro espejos móviles (1, 2, 5 y 6) para alcanzar el máximo de la señal en el detector.

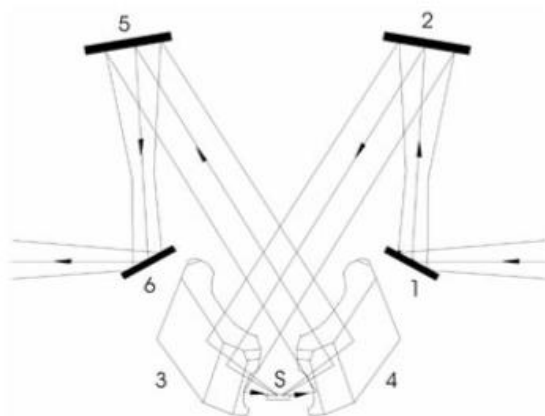


Ilustración 26. Esquema del camino óptico del haz IR en el accesorio diseñado para la medida de espectros IR de reflectancia difusa (DRIFTS)

En la práctica, la preparación de la muestra debe cumplir con ciertas condiciones a fin de lograr buena calidad de espectros IR. La profundidad de la muestra (S) en el portamuestra debe ser mayor que la profundidad de penetración del haz IR en la muestra. En caso contrario la radiación incidente no será reflejada desde la superficie. La calidad de los espectros DRIFTS depende fuertemente del tamaño de las partículas y de la concentración y características de la muestra. Las partículas de mayores tamaños reflejan más eficientemente a radiación, desfavoreciendo una buena interacción con los compuestos orgánicos presentes en la superficie de las partículas en las capas más internas de la muestra. Para evitar esta situación, las mezclas a ser analizadas deben molerse previamente, con lo cual se obtienen cristales de menores tamaños y más homogéneos. Por otro lado, si el coeficiente de absortividad molar de la muestra es elevado, ésta debe ser diluida hasta que la energía que alcanza el detector sea suficiente para obtener un interferograma aceptable. La dilución de la muestra aumenta además la profundidad de penetración de la radiación y mejora por ende la interacción con el compuesto orgánico a ser analizado [1].

Referencias.

[1]Nieto, L. I. (2008). Determinación de las propiedades espectroscópicas y estudio de reacciones en fase heterogénea de nuevos compuestos orgánicos oxigenados presentes en la troposfera (Doctoral dissertation, Facultad de Ciencias Exactas).

X. Artículo Científico

ARCHIVO ANEXO



Microwave-assisted synthesis of (S)Fe/TiO₂ systems: Effects of synthesis conditions and dopant concentration on photoactivity

K. Esquivel^{a,b,*}, R. Nava^b, A. Zamudio-Méndez^b, M. Vega González^c, O.E. Jaime-Acuña^d, L. Escobar-Alarcón^e, J.M. Peralta-Hernández^a, B. Pawelec^f, J.L.G. Fierro^{f,**}

^a Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas, Omega 201, Fracc. Delta, C.P. 37545 León, Mexico

^b Facultad de Ingeniería, UAO, Cerro de las Campanas, C.P. 76000 Santiago de Querétaro, Qro., Mexico

^c Centro de Geociencias, UNAM, Blvd. Juriquilla 3001, C.P. 76230 Santiago de Querétaro, Qro., Mexico

^d Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Ensenada, B.C., Mexico

^e Departamento de Física, ININ, Carr. México-Toluca, C.P. 52750 Ocoyoacac, Edo., Mexico

^f ICP-CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 January 2013

Received in revised form 21 March 2013

Accepted 27 March 2013

Available online xxx

Keywords:

Microwave photocatalysis

Fe/TiO₂

S/TiO₂

X-ray diffraction

Photodegradation

Methyl red

ABSTRACT

TiO₂ and Fe(S)-doped TiO₂ photocatalysts have been synthesized by a microwave-assisted method and deeply characterized by means of several techniques (N₂ adsorption–desorption isotherms, scanning electron microscopy (SEM), TEM, high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), powder X-ray diffraction (XRD), temperature-programmed desorption of NH₃ (TPD-NH₃) and UV–vis diffuse reflectance, Raman and XPS spectroscopic techniques). The synthesized samples were tested in the photodegradation of methyl red dye under UV irradiation at room temperature. Depending on the temperature and duration of the microwave synthesis, some changes in the textural and crystalline structure of the titanium dioxide were observed which influenced on the photocatalytic activity. The best photocatalyst found in this study was the one doped with S (0.1 wt.%) prepared by microwave-assisted synthesis at 215 °C for 60 min and calcined at 550 °C. The enhancement of color removal over this sample (49% of color removal) was associated to the formation of anatase phase and the enhancement of the sample acidity with respect to undoped TiO₂ sample. A volcano-shaped curve was obtained for methyl red degradation against TiO₂ crystal size. Catalyst calcination at 700 °C led to a drastic drop in activity due to formation of large TiO₂ crystals of rutile phase, as confirmed by XRD.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Titanium dioxide has been widely used and investigated owing to its relatively low cost, oxidizing power, nontoxicity and photostability [1]. Since the report on the photocatalytic splitting of water using rutile TiO₂ electrodes in 1972, the interest in titanium dioxide as strategic material for environmental processes has increased. These processes are mainly related to photocatalysis, photovoltaic devices and dye-sensitized solar cells [2–4].

Each application of the titania requires a specific crystalline structure, morphology, surface area and, usually, a specific size

[3]. Among the TiO₂ crystalline structures (anatase, brookite and rutile), the anatase and rutile exhibit photocatalytic activity under UV illumination, but its applications are still limited due to its negligible photoactivity when irradiated with visible light [4]. Thus, attempts to extend the TiO₂ light absorption into the visible region to improve the photocatalytic activity have been made by substitution of Ti⁴⁺ in the TiO₂ lattice by metal ion modification, such as Fe, Ni, Co, Au, Ag, Cr, Sn, La, Ce, Zr, Mn, W and B [1,5–19], and by non-metal doping with N [20–26], F [26], C [27,28] and S [29–35], where the substitution occurs in the oxygen vacancy (anionic doping). In both of these approaches, impurity/defect states were introduced into the band gap of TiO₂, which lead to TiO₂ being able to absorb visible light [22,34,35]. In particular, the introduction of defects through selective doping of TiO₂ with Fe³⁺ has been demonstrated to be an effective method to diminish electron–hole recombination rate and/or to influence on interfacial electron-transfer rates [6]. However, the catalytic role of Fe³⁺ as dopant still remains controversial. On one hand, it is believed that Fe³⁺ cations can act as shallow traps in the titania lattice [36]. On the other hand, their role in decreasing the reduction of electron–hole recombination

* Corresponding author at: Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas, Omega 201, Fracc. Delta, C.P. 37545 León, México.
Tel.: +52 442 192 12 00x65427.

** Corresponding author. Tel.: +34 91 585 4769.

E-mail addresses: karen.esquivel@uaq.mx (K. Esquivel), jlgfierro@icp.csic.es (J.L.G. Fierro).

URLs: <http://www.uaq.mx> (K. Esquivel), <http://www.icp.csic.es/eqsgroup/> (J.L.G. Fierro).

rate is still unclear [7,36]. As compared to the iron doping [5–8 and references within], the photoefficiency of the S-doped TiO₂ systems is much less studied [29–36]. This is probably because depending on the catalyst preparation method employed the cationic [29,32,33] or anionic substitution might occur [30,31]. In this sense, density functional theory (DFT) calculations allowed conclude that the substitution of S at the O sites of TiO₂ (anion doping) could be chemically favored under Ti-rich conditions while Ti⁴⁺ ions substitution by S (cation-doping) could be favored under O-rich conditions [30]. Interestingly, it was reported that the S cation-doped TiO₂ photocatalysts showed stronger visible light absorption than the S anion-doped counterparts [32]. In case of the substitution of S at the O sites of TiO₂, the modification of the electronic structures of TiO₂ leading to the band gap narrowing was observed [29] or it was proposed that S²⁻ ions might act as deep hole traps that diminish the oxidizing power of the hole [31].

A number of methods have been used to prepare and modify TiO₂ nanoparticles, such as sol–gel method [8], chemical vapor deposition [37], solvothermal process [38], sputtering [39,40], reverse micelle method [41], liquid phase deposition [42], electrochemical method [14] and hydrothermal treatment [16,43]. Among them, the sol–gel has been the most widely methodology employed. In recent years, microwave irradiation method has received considerable attention as a new promising method for the preparation of nanomaterials with controlled shape and size [3,44–51]. The main advantage of microwave irradiation is that it offers a simple, rapid, and economical strategy of heating. Compared with conventional heating, microwave heating has advantages for chemical synthesis, for example, the microwave energy is introduced without direct contact between the energy source and the reacting chemicals and this process can lead to much higher heating rates and in certain way it can realize selective heating, also other advantages are the reduction of reaction time by orders of magnitude, higher uniformity in the product and better properties when compared to conventional heating methods [22,23,45,52–63]. Thus, the microwave synthesis method has opened up the possibility of realizing new reactions in a very short time and wide applications in the synthesis of organic and inorganic materials, although it is still less explored in inorganic material synthesis [64].

In the present study, Fe/TiO₂ and S/TiO₂ were prepared by the sol–gel method and then microwave heated at different temperature and reaction times to observe the effect of the microwave in the textural characteristics, crystalline phase and photocatalytic activity of the resultant material. Nevertheless, there are plenty literature works dealing with the effect of the Fe³⁺ and S²⁻ ions in the TiO₂, however, to the best of our knowledge, so far no investigation is presented using the sol–gel microwave assisted method. Detailed characterization of the morphology (S_{BET}, SEM, TEM) and structure (X-ray diffraction, XPS, UV–vis DRS and Raman) of these systems is reported together with their performance for the photocatalytic degradation of methyl red (MR) dye under UV light irradiation. Analysis of the results allowed us to establish a relationship between the photocatalytic activity and the textural, structural and electronic characteristics of the Fe- and S-doped TiO₂ photocatalysts.

2. Experimental

2.1. Microwave-assisted synthesis of TiO₂-based photocatalysts

The synthesis of the TiO₂ substrate was obtained by slowly dissolving the titanium precursor (titanium isopropoxide, 97% Aldrich, TTIP) in an organic solvent (isopropanol, 99.9%, J.T. Baker), the titanium solution was continuously magnetically stirred for 20 min

under nitrogen atmosphere. The hydrolysis process was then performed by adding water into the flask containing precursor/solvent mixture and magnetically stirred for 1 h [65]. The molar ratio of the precursors and solvents are, 0.03:4.2:1 for TTIP:H₂O:isopropanol, respectively. For the Fe-modified TiO₂ samples, the iron precursor was FeSO₄·7H₂O (J.T. Baker), and for the S-loaded TiO₂ samples, the precursor was thiourea (NH₂CSNH₂, J.T. Baker). These precursors were added separately by dissolving them into the water used for the hydrolysis reaction in different weight percentage (0.005, 0.01 and 0.1 wt.%). The obtained sol was transferred into Teflon-lined vessels and placed on a turn table for uniform heating using a microwave reaction system (Synthos 3000, Anton Paar). The change in temperature in the reaction vessel was monitored automatically by the dual-IR temperature probe and the solutions were continuously stirred at medium speed (300 rpm). The heating procedures were conducted for 30 min at 180 °C and 215 °C, and for 60 min at 215 °C using microwave radiation of 600 W, and finally the system was cooled down to room temperature. The obtained powder was filtered and washed with deionized water several times and room temperature dried for 18 h and subsequently dried at 80 °C for 20 h in a conventional furnace. A calcination process was carried out at 450, 550 and 700 °C by 3 h to improve the sample crystallinity. For the sake of ease understanding, Fig. 1 summarizes the steps followed in the synthesis of samples calcined at 450 °C. The Fe- and S-doped samples will be labeled hereafter as xFe/TiO₂ and xS/TiO₂ where x is nominal wt% of the dopant element. Due to the overlapping of Y band (reference element) with that of Ti (324 nm) and the very low metal loading (0.005 wt.%), chemical analysis of samples cannot be performed by ICP-AES technique. Thus, metal loadings in this work refer to the nominal ones.

2.2. Photocatalyst characterization

Surface morphology analysis of the materials was carried out by Scanning Electron Microscopy (SEM) with a microscope JEOL JSM-6060 LV. The accelerating voltage employed was 15 kV. Elemental analysis was performed by Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) (EDS Oxford Inca X-Sight coupled to a MT 1000, Hitachi). Also the morphology analysis was carried out by high resolution transmission electronic microscopy (HRTEM) using a JEOL JEM 2000FX microscope. The catalysts were crushed and dispersed ultrasonically in acetone at room temperature and then spread onto a perforated carbon–copper microgrid. The operational accelerating voltage was 200 kV using a filament of LaB₆. Bandgap energy (E_{bg}) values were determined from diffuse reflectance measurements (Cary 5000 UV-Vis-NIR Varian spectrophotometer) by applying the Kubelka–Munk function, F(R), and the method proposed by Tandon and Gupta [66], according to which E_{bg} corresponds to the point where the linear increase of the Kubelka–Munk function starts. The nitrogen adsorption–desorption isotherms were recorded using an Autosorb iQ2 equipment. The specific surface area and the pore size distribution were calculated by applying the BET equation to the nitrogen adsorption isotherm and the Barret–Joyner–Halender (BJH) method to desorption branch of the nitrogen isotherm, respectively. X-ray diffraction analysis (XRD) were obtained using a Bruker D8 advanced diffractometer equipped with a Cu seal tube to generate Cu K_α radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) within the Bragg angles $10 < 2\theta < 80^\circ$ in steps of 0.01°. Raman spectroscopy was used to identify the nature of titania phases. Details of measurements are provided in SI. Surface analysis of samples was carried by X-ray photoelectron spectra (VG Escalab 200 R spectrometer equipped with a hemispherical electron analyser and a Mg K_α ($h\nu = 1253.6 \text{ eV}$) X-ray source). For the sake of saving printed space, details of the experimental measurements are given in SI. The acidity of the samples was determined by

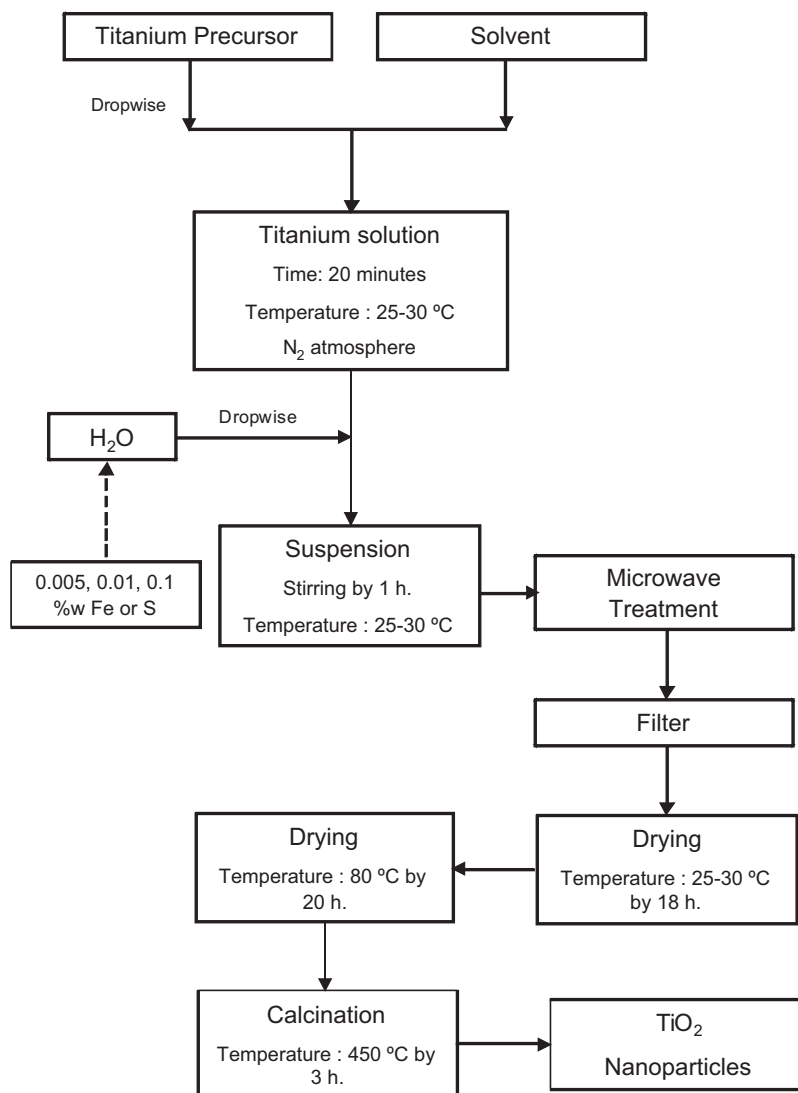


Fig. 1. Flow chart for preparation of samples via microwave radiation and calcination at 450 °C.

temperature-programmed desorption (TPD) of ammonia measurements conducted on a Micromeritics 2900 equipment provided with a TCD and interfaced to a data station. Sample (0.050 g) pretreated in a He (383 K for 1 h) was ammonia-saturated in a stream of 5% NH₃/He (Air Liquide) flow (50 mL min⁻¹) at 100 °C for 1 h. Ammonia was desorbed using a linear heating rate of 15 °C min⁻¹ from r.t. to 550 °C.

2.3. Photocatalytic experiments

The photocatalytic activity of the synthesized samples was evaluated in the photodegradation reaction of methyl red (MR) dye (2-(N,N-dimethyl-4-aminophenyl)azobenzene carboxylic acid, Sigma-Aldrich) using a solution of 25 mg L⁻¹ at pH=5. In each test, 50 mg of the photocatalyst was dispersed in 100 mL of the dye solution bubbled with air and magnetically stirred for 30 min in the darkness before irradiation. The system was illuminated using two UV lamps (GE, λ = 365 nm and P = 15 W cm⁻²). At given irradiation time intervals and after 3 h of total reaction time, the samples (2 mL) were taken out and the color removal was monitored by UV-vis absorption at λ = 429 nm (the azo bond), which is frequently employed method for the preliminary catalyst screening [5,67]. The samples were centrifuged (Universal 320 Hettich Zentrifugen) for 20 min at 5500 rpm before analysis. Residual

methyl red (MR) in solution was calculated according to the following equation:

$$\text{residual MR} = \left[\frac{A_0/A_t}{A_0} \right] \times 100\% \quad (1)$$

where A_0 is initial absorbance of the band centered at 429 nm and A_t is the absorbance of MR at reaction time of 3 h.

3. Results

3.1. Photocatalyst characterization

3.1.1. Textural properties

The specific surface area and average pore diameters of the TiO₂, xFe/TiO₂ and xS/TiO₂ (x = 0.005, 0.01 and 0.1 wt.%) are listed in Table 1. About the textural properties for the un-doped sample (TiO₂), the results show that the surface area (S_{BET}) decreases according the increase in the temperature and reaction time in the microwave system. Also the S_{BET} values decrease after the calcination process and a notable change is appreciate when the synthesis condition is at 180 °C for 30 min a decrease of 56% in the S_{BET} value is observed but when the synthesis condition is of 215 °C by 60 min, the decrease in the S_{BET} value is only of 39%. The pore diameter

Table 1
Textural properties^a and band gap values^b of the TiO₂-based photocatalysts.

Material	Microwave synthesis conditions	E_{bg} (eV)		Surface area (m ² g ⁻¹)		Pore diameter (nm)	
		Dried	Calc. 450 °C	Dried	Calc. 450 °C	Dried	Calc. 450 °C
TiO ₂	180 °C/30 min	3.15	3.15	233	101	4.3	6.6
	215 °C/30 min	3.13	3.12	213	91	4.9	6.6
	215 °C/60 min	3.1	3.12	182	110	6.6	6.6
0.005Fe/TiO ₂	180 °C/30 min	3.13	3.10	229	108	4.3	5.6
	215 °C/30 min	3.16	3.10	210	–	4.9	–
	215 °C/60 min	3.11	3.10	196	–	4.9	–
0.01Fe/TiO ₂	180 °C/30 min	3.13	3.10	227	–	4.3	–
	215 °C/30 min	3.12	3.10	210	–	5.6	–
	215 °C/60 min	3.12	3.10	204	114	6.6	6.6
0.1Fe/TiO ₂	180 °C/30 min	3.15	3.10	236	–	4.3	–
	215 °C/30 min	3.18	3.10	220	–	4.9	–
	215 °C/60 min	3.15	3.10	208	–	4.9	–
0.005S/TiO ₂	180 °C/30 min	3.15	3.10	225	–	4.9	–
	215 °C/30 min	3.14	3.10	179	–	4.3	–
	215 °C/60 min	3.10	3.10	194	–	4.9	–
0.01S/TiO ₂	180 °C/30 min	3.15	3.10	232	–	4.3	–
	215 °C/30 min	3.13	3.10	–	–	–	–
	215 °C/60 min	3.10	3.12	201	112	4.9	6.6
0.1S/TiO ₂	180 °C/30 min	3.15	3.11	224	–	4.3	–
	215 °C/30 min	3.13	3.10	–	123	–	6.6
	215 °C/60 min	3.10	3.10	–	119	–	6.6

^a As determined by N₂ adsorption–desorption isotherms at –196 °C.

^b E_{bg} : band gap as determined by UV–vis DRS by applying the Kubelka–Munk function, $F(R)$, and the method proposed by Tandon and Gupta [66], according to which E_{bg} corresponds to the point where the linear increase of the Kubelka–Munk function starts

of the dried samples ranges from 4.3 to 6.6 nm by increasing the temperature and reaction time. After the calcination process, in all cases the pore diameter is 6.6 nm.

In the $x\text{Fe}/\text{TiO}_2$ samples, the S_{BET} values also decrease by increasing the temperature and reaction time, however the values are higher than the TiO₂ by increasing the iron weight percentage (0.005, 0.01 and 0.1) at 215 °C by 30 and 60 min of reaction time. This effect was presented and studied in previous reports [68]. Also as in the pure TiO₂, the S_{BET} values decrease after the calcination process although a change is appreciated independent of the Fe weight percentage used when the synthesis condition is at 180 °C for 30 min a decrease of 53% in the S_{BET} value is observed but in the case of when the synthesis condition is of 215 °C for 60 min, the decrease in the S_{BET} value is only of 44%. By analyzing the results of the effect of the Fe on the textural properties of the dried $x\text{Fe}/\text{TiO}_2$ samples, it appears that Fe limits the temperature effect and improves the S_{BET} of the TiO₂. The pore diameter for all cases and before the calcination process is around 4.9 nm and it changes to 6.6 nm as the un-doped TiO₂.

For the S-doped TiO₂, the S_{BET} values also decrease by increasing the temperature and reaction time as was discussed with the un-doped and Fe-doped TiO₂. The S_{BET} values are higher than the TiO₂ by increasing the sulfur weight percentage (0.005, 0.01 and 0.1) at 215 °C by 30 and 60 min of reaction time. After the thermal treatment, the S_{BET} values present the same tendency of decreasing as in the previous samples.

3.1.2. Morphological and structural analysis (SEM and HRTEM)

In Fig. 2 is presented the SEM micrographs for the un-doped, Fe- and S-doped TiO₂. The surface appearance in all cases (in all dopant weight percentage used) is formed by similar rhombohedra geometry with different particle sizes and dispersed in a non-homogeneous way. It is not possible to observe a remarkable difference in morphology between the TiO₂ and the doped samples. By the EDS analysis the only elements detected were the Ti and O, no presence of Fe and S was observed. This could be

attributed to the small amount of the dopant added to the synthesis.

In Fig. 3(a) is presented the TEM analysis in scale of 50 nm showing for the un-doped TiO₂ a particle size around of 25 nm, also it is possible to observe that the clusters are formed by sintering of the crystallites and that the boundary between grains is less obvious than in the sample synthesized by the usual sol-gel method (micrographs are not shown). In the case of the 0.1 wt% S-doped sample (Fig. 3(b)), the shape of the crystallites is similar. Fig. 3(c) shows a HRTEM image of the 0.1S/TiO₂ sample in scale of 10 nm. The HRTEM image of this sample shows the crystalline TiO₂ nanoparticles having mainly spherical shape. The spacing between the two adjacent lattice planes (about 0.315 nm) matches with the d value reported for TiO₂ [1 0 1] face [69]. The fact that the particle consists of pure TiO₂ was confirmed by EDS. The grain size of TiO₂ particles in anatase phase is about 11 nm. Although the presence of S species in the 0.1S/TiO₂ photocatalyst was confirmed by EDS, the HRTEM did not show S particles probably due to a very low S loading (0.1 wt%) as well as the limitation of this technique for visualizing average sample composition.

3.1.3. Band gap measurements

UV–vis DRS technique was used to study the influence of synthesis conditions on the band gap (E_{bg}) of the synthesized samples. The band gap energies estimated from the UV–vis absorption spectra are listed in Table 1. The band gap of the pure TiO₂ decreases according the synthesis conditions; it shows that at higher temperature and longer reaction time the band gap changes from 3.15 to 3.10 eV. After the calcination process the band gap value remains constant, at the synthesis condition of 180 °C for 30 min of reaction time (3.15 eV) and it changes to 3.12 eV at 215 °C for 30 and 60 min of reaction time, respectively. These values are in good agreement to the literature (3.10–3.20 eV for anatase phase) [9,68]. In the case of the Fe-doped samples, the band gap values are in the range between 3.11 and 3.18 eV, and by changing the synthesis conditions no remarkable change is appreciated upon the

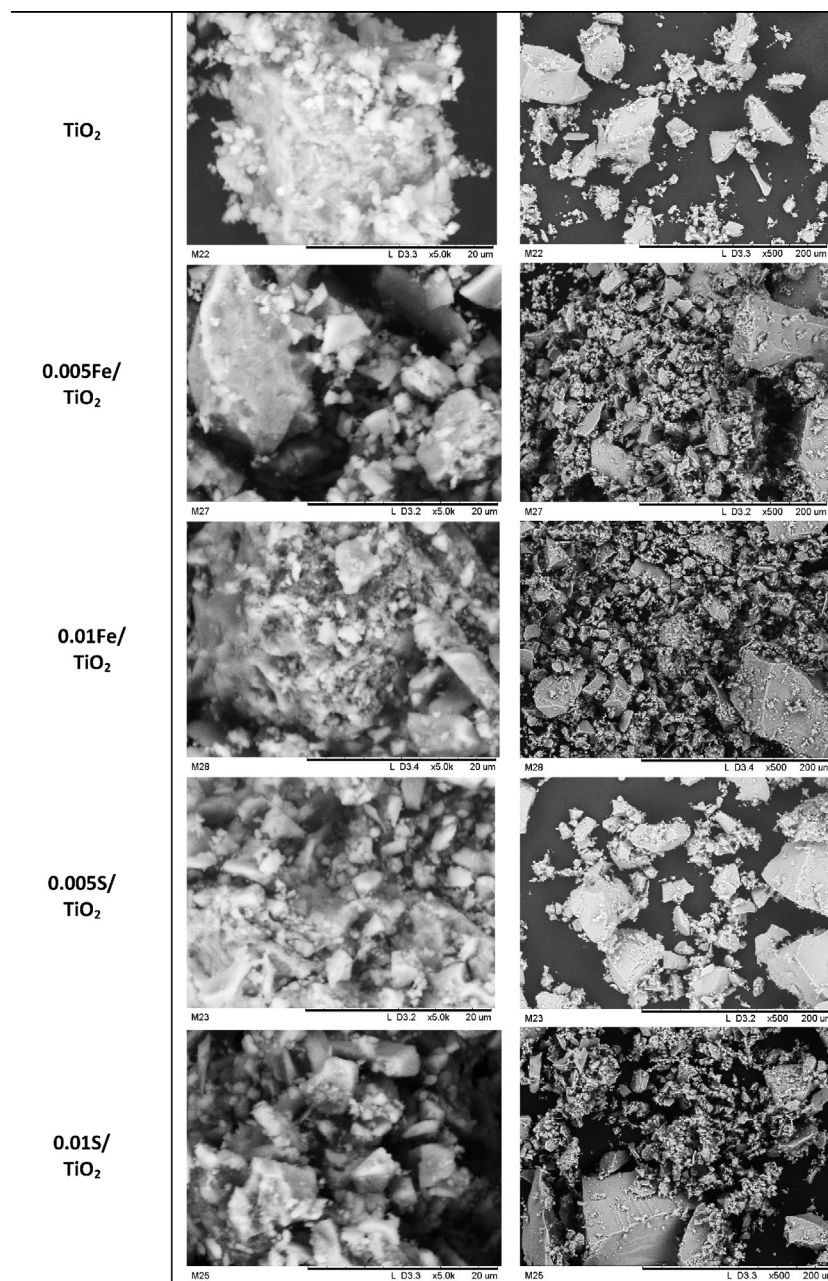


Fig. 2. SEM micrographs for the undoped, and Fe- and S-doped TiO_2 .

iron weight percentage is increased (0.005–0.1 wt.%). In all cases after the calcination process the band gap is modified to 3.10 eV.

For the S-doped TiO_2 , the band gap values are between 3.15 and 3.10 eV, at 180 °C for 30 min of reaction time and 215 °C for 60 min of reaction time, respectively, showing a decrease in the values according the temperature and reaction time increase and approaches the value recorded for pure TiO_2 . These values remain in the same range no matter the change in the wt.% S incorporated during the synthesis. Finally, after the thermal treatment at 450 °C by 3 h the band gap values are adjust to 3.10 eV as in the Fe-doped samples.

3.1.4. X-ray diffraction (XRD)

Wide-angle XRD diffraction patterns were recorded to study the influence of synthesis conditions on the formation of any crystalline species in the TiO_2 , $x\text{Fe}/\text{TiO}_2$ and $x\text{S}/\text{TiO}_2$ samples. XRD patterns of un-doped TiO_2 are shown in Fig. 4(a). By changing the

synthesis conditions and with the further thermal treatment, it is possible to see how the sample is getting ordered. The diffraction peaks detected in 2θ (25.4°, 37.8°, 48.1°, 53.9°, 55.2°, 62.8°, 68.6°, 70.3°, 75.1°) at the different synthesis conditions and after the calcination process indicates the presence of the crystalline anatase phase (JCPDS no.: 00-004-0477) [69]. From the diffraction pattern peak intensity, a preferential orientation of the plane (1 0 1) can be proposed. No diffraction signal appears showing the rutile phase. For the $x\text{Fe}/\text{TiO}_2$ and $x\text{S}/\text{TiO}_2$ samples (Figs. 4(b) and (b), respectively), the effect of the calcination temperature is the same as in the case of the pure TiO_2 , the anatase phase is getting ordered by the thermal process and no presence of rutile phase is detected as well no signal can be attributed to other crystalline phase of iron oxide or sulfur compounds. As it was mentioned, no presence of rutile phase was observed in any of the tested materials, that is why, the fraction of anatase X_A , is considered to be 1 [13,70].

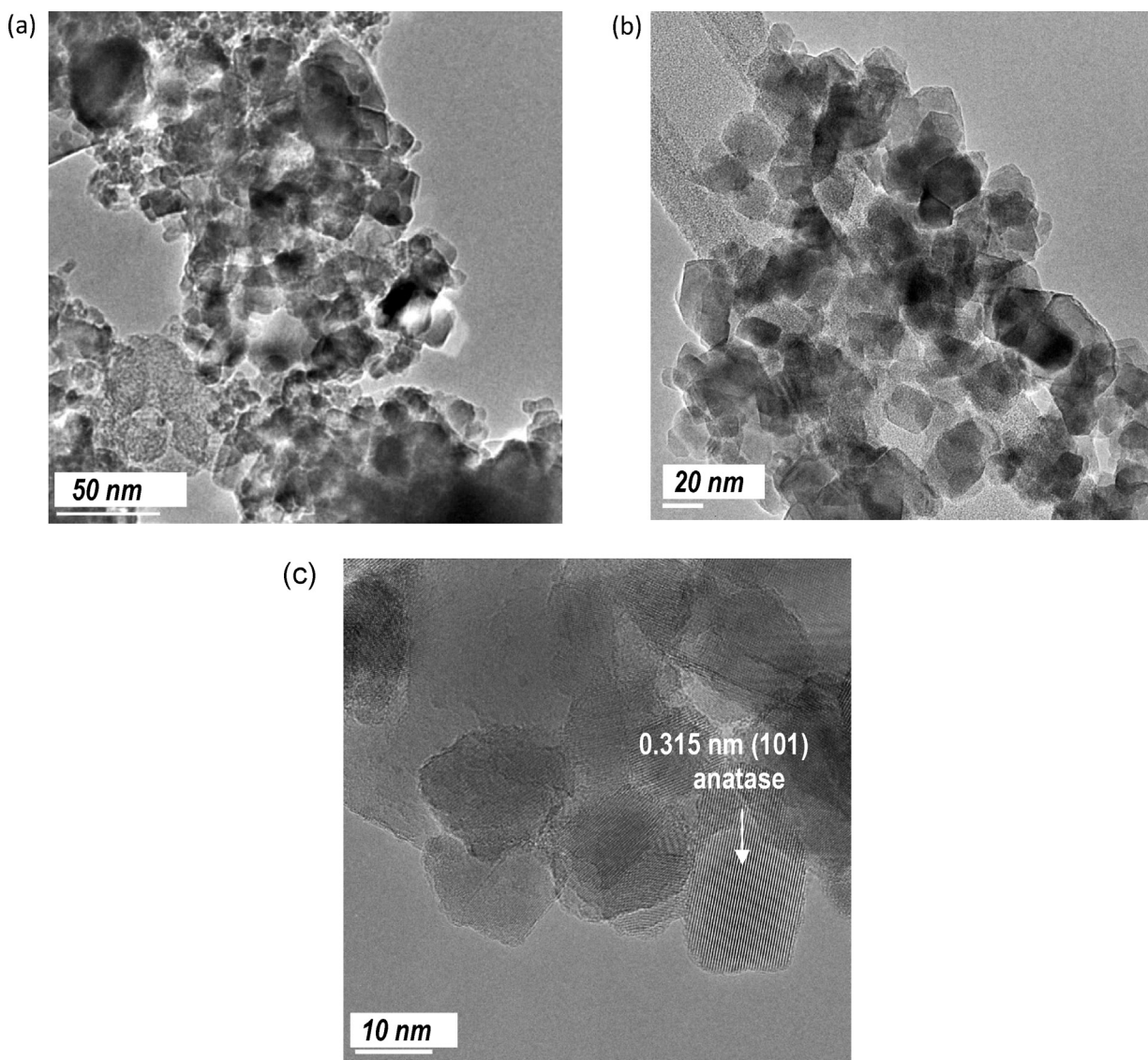


Fig. 3. TEM images of undoped TiO_2 (a) and $0.1\text{S}/\text{TiO}_2$ (b) and (c) samples.

The crystallite sizes were calculated by the Debye–Scherrer equation and they are compiled in Table 2. For the un-modified TiO_2 , the crystal size increases from 5.7 to 6.7 nm by changing the time and temperature of the synthesis procedure. After the calcination process these values increase to 9.7 nm (almost twice its size), however by increasing the time (60 min) and temperature (215°C) at the synthesis procedure the crystal size only increases to a value of 8.9 nm (see Table 2). In the case of the Fe-loaded TiO_2 samples, the effect is the same. For example, for the $0.005\text{Fe}/\text{TiO}_2$ sample calcined at 450°C , an increase of temperature from 180 to 215°C led to a small increase of the crystal size from 9.1 to 10.2°C , however further increase of reaction time resulted in a decrease of crystal size to 8.5. About the S-doped TiO_2 , the crystal size is slightly smaller than the TiO_2 and $x\text{Fe}/\text{TiO}_2$ samples, the values before the calcination processes are between 4.9 and 6.5 nm. By modifying the time to 60 min and temperature at 215°C in the synthesis procedure the crystal size changes from 10.2 to 8.0 nm. In a representative way, to explore the calcination temperature on the crystal size, some of the materials were calcined at 550°C and 700°C showing that the crystal size increases more than twice its size as compared with the samples thermally processed at 450°C (Table 2). It is emphasized here that microwave assisted synthesis favors the formation

of crystalline anatase at temperatures substantially lower than that needed by conventional calcination.

Considering the crystal size of the samples prepared under the same synthesis conditions and calcination temperature (Table 2), it appears that the $x\text{S}/\text{TiO}_2$ and $x\text{Fe}/\text{TiO}_2$ samples show similar or even somewhat smaller crystal than the parent TiO_2 sample. For example, after calcination at 450°C , TiO_2 , $0.01\text{Fe}/\text{TiO}_2$ and $0.1\text{S}/\text{TiO}_2$ samples prepared at 180°C for 30 min show similar crystallite sizes of 9.7, 9.4, and 9.4 nm, respectively. Thus, the changes in crystal sizes are very small, if any, for doped samples with very low loading as the ones employed in this study.

3.1.5. Raman spectroscopy

The crystal phase of the TiO_2 , $0.01\text{Fe}/\text{TiO}_2$ and $0.005\text{S}/\text{TiO}_2$ photocatalysts was also confirmed with micro-Raman spectroscopy (Figs. 5 and 6). Using this technique it was possible to observe that dried TiO_2 sample shows only four typical lines corresponding to anatase phase, $147(E_g)$, $401(B_{1g})$, $516(A_{1g})$ and $640(E_g)\text{cm}^{-1}$ (Fig. 5(a)), having good agreement with those reported for the anatase phase [9]. After the sample calcination at 450°C for 3 h, a new signal at $195(E_g)\text{cm}^{-1}$ appears and the other signals are better defined (Fig. 5(b)). In addition, dried TiO_2

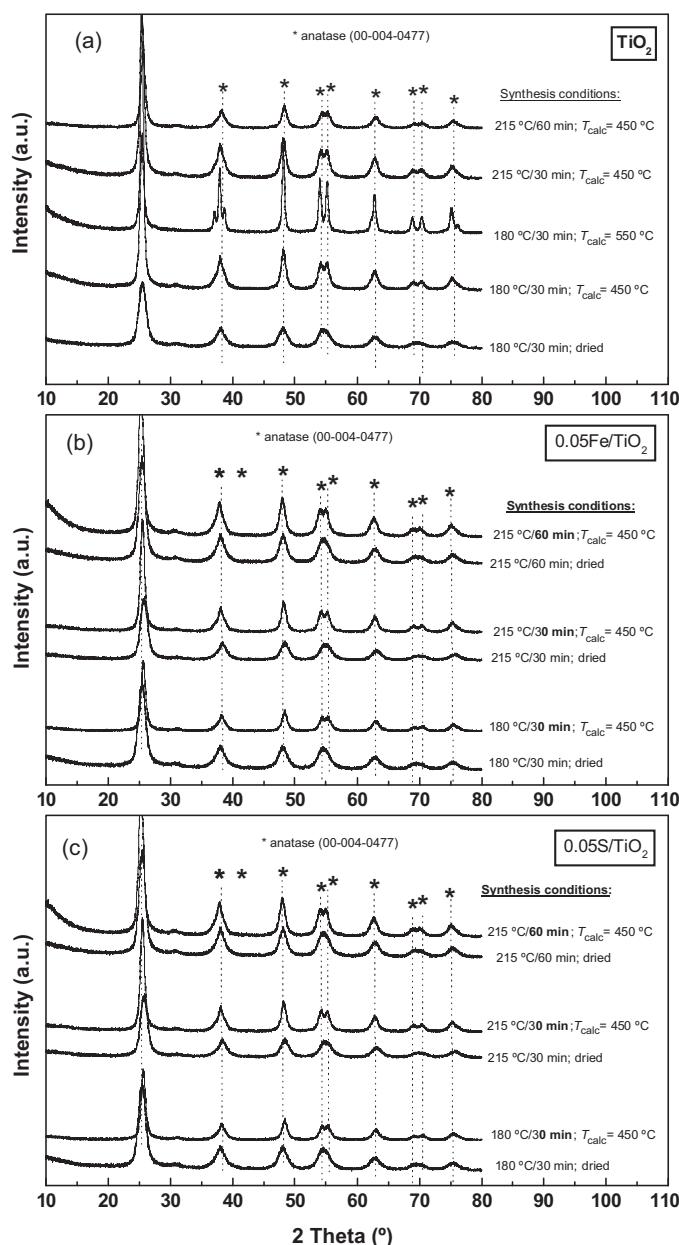


Fig. 4. XRD diffraction patterns of synthesized TiO₂ (a), 0.05Fe/TiO₂ (b) and 0.05S/TiO₂ (c) photocatalysts.

sample shows a shift of the 147(*E_g*) signal to lower values suggesting that the arrangement of the crystalline structure is taking place by changing the synthesis parameters (see inset of Fig. 5(a)) [13,68,71]. In the case of the Fe- and S-doped samples at the different amounts of dopant used, the same effect is presented (Fig. 6(a) and (b), respectively): after the thermal process at 450 °C, the missing signal at 195(*E_g*) cm⁻¹ appears and a shift of the 147(*E_g*) cm⁻¹ signal to lower values also is observed as in the un-doped TiO₂ samples. No presence of the rutile phase is detected as was observed in the XRD results, too. Finally, the comparison of Raman bands position of TiO₂, 0.01Fe/TiO₂ and 0.1S/TiO₂ samples prepared under the same synthesis conditions (Figs. 5 and 6) does not show any shift in the bands upon TiO₂ doping with small amounts of S and Fe dopants (0.005–0.1 wt.%).

3.1.6. Surface characterization by XPS

Wide survey scans (300–1300 eV) were recorded for all samples. Peaks belonging to Ti2p, O1s, O_{KLL} (Auger) and C1s (contamination)

Table 2

Influence of the sample synthesis conditions and calcination temperature on the crystal size as determined by XRD data.

Material	Microwave synthesis conditions	Crystal size (nm)			
		Dried samples	Calcined		
			450 °C	550 °C	700 °C
TiO ₂	180 °C/30 min	5.7	9.7	–	–
	215 °C/30 min	6.1	9.5	20.2	39.3
	215 °C/60 min	6.7	8.9	–	–
0.005Fe/TiO ₂	180 °C/30 min	5.5	9.1	–	–
	215 °C/30 min	5.9	10.2	–	–
	215 °C/60 min	6.0	8.7	–	–
0.01Fe/TiO ₂	180 °C/30 min	5.8	9.2	–	–
	215 °C/30 min	6.0	9.8	18.4	45.9
	215 °C/60 min	6.4	8.5	–	–
0.1Fe/TiO ₂	180 °C/30 min	5.7	9.4	–	–
	215 °C/30 min	6.1	9.1	–	–
	215 °C/60 min	6.0	9.3	–	–
0.005S/TiO ₂	180 °C/30 min	4.9	9.7	–	–
	215 °C/30 min	6.1	10.2	–	–
	215 °C/60 min	6.3	8.3	18.8	37.6
0.01S/TiO ₂	180 °C/30 min	5.8	9.8	–	–
	215 °C/30 min	5.9	9.6	–	–
	215 °C/60 min	6.2	8.5	–	–
0.1S/TiO ₂	180 °C/30 min	5.4	9.4	–	–
	215 °C/30 min	6.0	8.0	–	–
	215 °C/60 min	6.5	8.0	19.2	35.0

were clearly distinguished. Then high resolution O1s, Ti2p and S2p and Fe2p were recorded at 20 eV pass energy of the analyzer were scanned. All samples displayed O1s and Ti2p peaks with high intensity but S2p and Fe2p were only detected on the surface in 0.1S/TiO₂ and 0.1Fe/TiO₂ samples, respectively (see SI).

For the fresh 0.1S/TiO₂ sample, a very weak S2p line at a binding energy of 168.9 ± 0.2 eV, which is characteristic of S(VI) species [72] was detected, however it moved to a binding energy of 162.1 ± 0.2 eV upon Ar⁺ sputtering. As this energy belongs to sulfide species (S²⁻), it can be inferred that sulfide is oxidized on the surface layer to sulfate during the synthesis. Considering the previous study by Hebenstreit et al. [73], the S2p peak at 162.1 ± 0.2 eV might well account for the presence of S²⁻ ions in the bulk which are resistant toward oxidation along the calcination step. Similar results were previously reported by Rockafellow et al. [31] and Miyauchi [72] for Ar⁺ sputtered S-doped TiO₂ samples.

The 0.1Fe/TiO₂ sample showed a very weak Fe2p_{3/2} line at ca. 710.8 ± 0.2 eV, suggesting that iron remains as γ-Fe₂O₃ domains [74] but not as Fe³⁺ ions at titanium substitution sites in the lattice. This peak remained unchanged for both fresh and Ar⁺-sputtered samples. It is also emphasized that S²⁻ and Fe³⁺ ions are highly dispersed within the bulk as concluded from the experimental S/Ti = 0.0021 ± 0.0002 and Fe/Ti = 0.0018 ± 0.0002 atomic ratios, respectively, which are rather close to the theoretical value (M/Ti = 0.0025) expected for a perfect, homogeneous distribution of S²⁻ and Fe³⁺ ions within the bulk TiO₂.

Fig. 7 displays the O1s core-level spectra of TiO₂, 0.1S/TiO₂ and 0.1Fe/TiO₂ samples synthesized at 215 °C for 60 min and calcined at 450 °C. As all O1s lines are asymmetric toward the high binding energy side, they were fitted to two components: a major one at 529.9–530.0 eV due to Ti–O–Ti bonds and a minor one at 531.1–531.3 eV associated to surface hydroxyl groups [75,76]. The ratio of the area of the component placed at high binding energy (hydroxyl groups) and total area of the O1s line gives the OH/O_{total} percentage on the surface of the samples. The OH/O_{total} values are

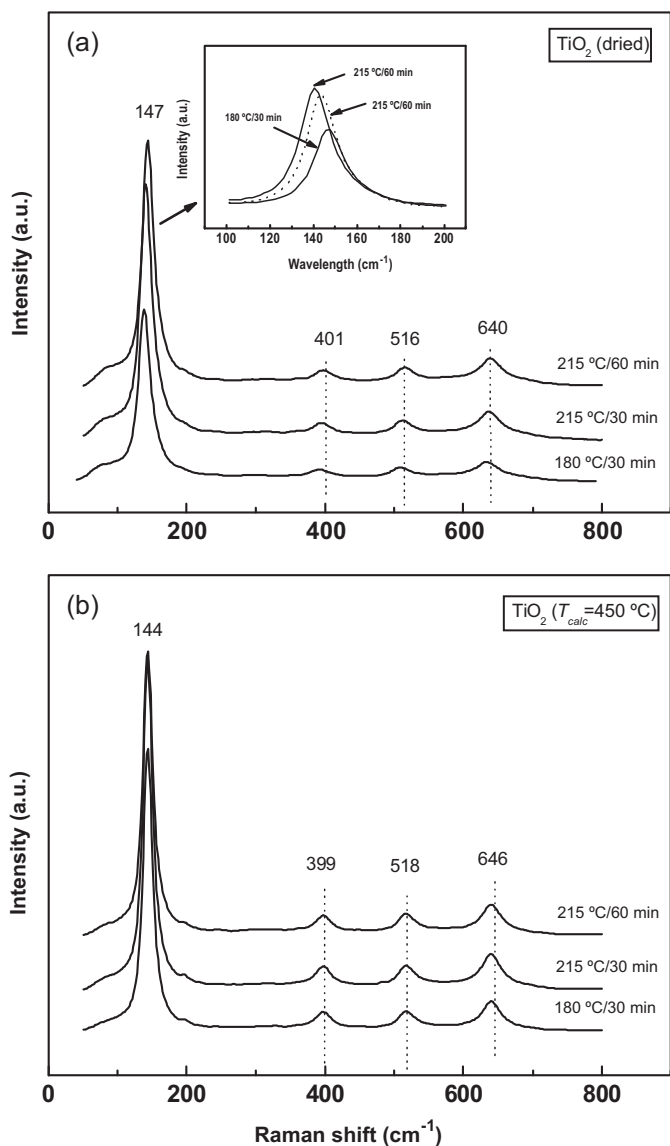


Fig. 5. Raman spectra of TiO_2 sample synthesized at different microwave conditions after drying (a) and calcination at 450°C (b).

0.10, 0.13 and 0.15 for TiO_2 , $0.1\text{Fe}/\text{TiO}_2$ and $0.1\text{S}/\text{TiO}_2$ samples, respectively (estimated error in this calculation is 11%). A larger acidity of $0.1\text{S}/\text{TiO}_2$ sample with respect to pure TiO_2 substrate was confirmed also by means of TPD- NH_3 technique (see inset of Fig. 10).

3.2. Methyl red photodegradation

To optimize the catalyst synthesis conditions, the efficiency of 21 photocatalysts was compared by evaluating the percentage of MR decoloration in aqueous solution. For all synthesized photocatalysts the percentage of MR decoloration at a reaction time of 3 h is compared in Fig. 8. From these data it is clear that photoactivity is determined by the synthesis conditions and calcination temperature on TiO_2 -based samples. The TiO_2 calcined at 550°C with the synthesis conditions for 30 min at 215°C shows a high photocatalytic activity according to the rest calcination temperatures and synthesis conditions, removing near of 44% after 3 h of reaction time. Comparing this result with the $x\text{Fe}/\text{TiO}_2$ samples, it is possible to observe that the incorporation of the Fe(II) ion to the titanium dioxide by the microwave assisted synthesis does not

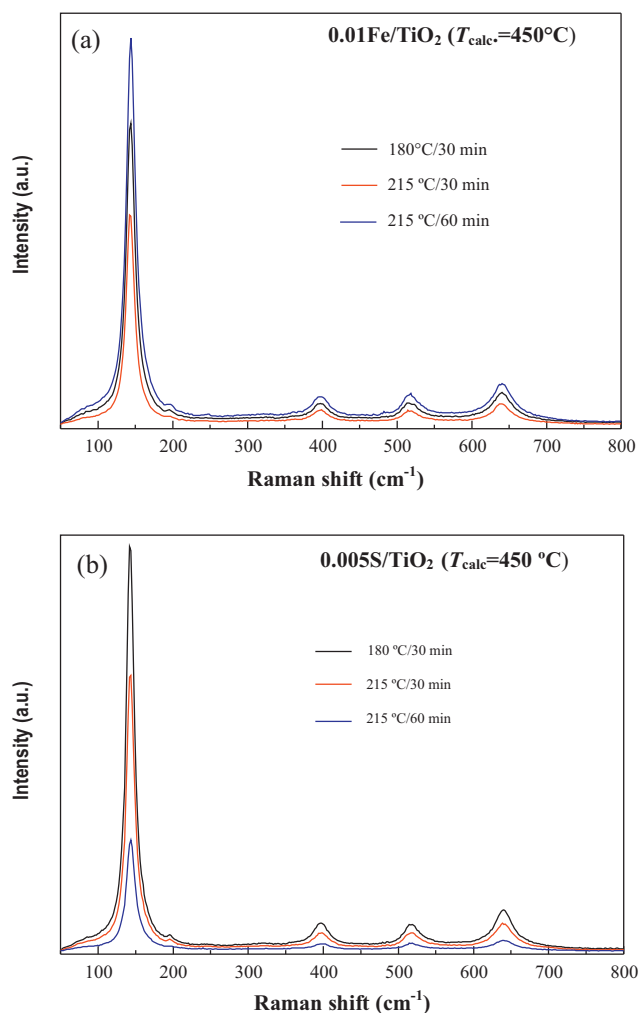


Fig. 6. Raman spectra of $0.01\text{Fe}/\text{TiO}_2$ (a) and $0.005\text{S}/\text{TiO}_2$ (b) samples after calcination at 450°C .

show any improvement in the photocatalytic activity even when the samples is calcined at 550°C . These results are still under interpretation of what can be causing the low catalyst efficiency. It is worth to mention that all the powder samples were calcined at different temperatures because no photoactivity was presented by using the dried samples having anatase phase.

By comparing these results with the $x\text{S}/\text{TiO}_2$ materials, the performance is improved when $0.005\text{S}/\text{TiO}_2$ and $0.1\text{S}/\text{TiO}_2$ samples are calcined at 550°C . With these photocatalysts is possible to achieve a similar color removal (42%) in the case of the 0.005 wt.% of S (42%) compared with the pure TiO_2 (thermally treated at 550°C) and a higher color removal with 0.1 wt.% of sulfur, reaching 49%. This result could be associated to the change in the textural properties such as the surface area, crystal size and the time of the microwave irradiance over the material. Considering the percentage of the color removal on the samples calcined at 550°C (Fig. 8), the most effective photocatalysts were: $0.1\text{S}/\text{TiO}_2$ (215°C for 60 min) $>$ TiO_2 (215°C for 30 min) \approx $0.005\text{S}/\text{TiO}_2$ (215°C for 60 min). This trend is discussed below on the basis of the catalyst activity–structure relationship and by comparing the pseudo-first order reaction rate constants for the most optimized catalysts.

In order to assess the effect of the initial concentration of the dye on the kinetics of color disappearance, different concentrations of initial methyl red solutions were tested (5, 10, 25, 40 and 50 mg L^{-1}). These experiments were performed using 0.1 wt.% of S as a doping agent since this proportion showed the best results in

Table 3Influence of the initial methyl red concentration in solution on the kinetics of color disappearance^a on TiO₂ and 0.1S/TiO₂ photocatalysts.

Concentration (mg L ⁻¹)	k_{obs} (min ⁻¹)	R^2	k_c (mg L ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	K_{MR} ((mg L ⁻¹) ⁻¹)
TiO ₂					
5	0.0095	0.945			
10	0.0036	0.961			
25	0.0021	0.966	0.015	0.950	0.191
40	0.0005	0.941			
50	0.0003	0.945			
0.1S/TiO ₂					
5	0.0232	0.991			
10	0.0141	0.988			
25	0.0040	0.996	0.114	0.96	14.167
40	0.0030	0.975			
50	0.0003	0.982			

^a k_{obs} : pseudo-first order rate constant calculated from Eq. (2); k_c : rate constant, K_{MR} : Langmuir–Hinshelwood adsorption equilibrium constant.

the degradation tests previously carried out. The obtained values of k_{obs} ranged between 0.0095 and 0.0003 min⁻¹ for the pure TiO₂ and between 0.0232 and 0.0003 min⁻¹ for the S doped TiO₂ (see Table 3). As can be observed from the data obtained, in all cases the rate constant (k_{obs}) decreases as the initial dye concentration of the solution is increased. This observation can be explained using the Langmuir–Hinshelwood model (L–H model) [77,78], according to which the relationship between the degradation rate (r) and the concentration of the dye [MR] can be expressed as follows (Eqs. (2) and (3)) [77]:

$$r = k_c \frac{K_{\text{MR}}[\text{MR}]}{1 + K_{\text{MR}}[\text{MR}]_0} = k_{\text{obs}}[\text{MR}] \quad (2)$$

$$\frac{1}{k_{\text{obs}}} = \frac{1}{k_c K_{\text{MR}}} + \frac{[\text{MR}]_0}{k_c} \quad (3)$$

where K_{MR} is the Langmuir–Hinshelwood adsorption equilibrium constant, k_c is the rate constant at the catalyst surface and k_{obs} is the pseudo-first order rate constant.

Fig. 9 shows that a plot of $1/k_{\text{obs}}$ versus $[\text{MR}]_0$ (Eq. (2)) results in a linear relationship. Calculating the value of K_{MR} from the intercept and k_c from the slope of the fitted straight line, it can be realized that the presence of the dopant enhances the surface rate constants, k_c , when it is compared to the un-doped TiO₂ (Table 3). In the case of 0.1S/TiO₂ sample the rate is enhanced from 0.015 (TiO₂) to 0.114 mg L⁻¹ min⁻¹. Also, K_{MR} is higher for the 0.1S/TiO₂ sample [14.167 (mg L⁻¹)⁻¹] than for the pure TiO₂ [0.191 (mg L⁻¹)⁻¹]. The data treated using this model suggests that the dye reacts quickly on the surface of the doped semiconductor samples, thus inhibiting the blocking of the active sites of the semiconductor surface as occurs on the un-doped TiO₂.

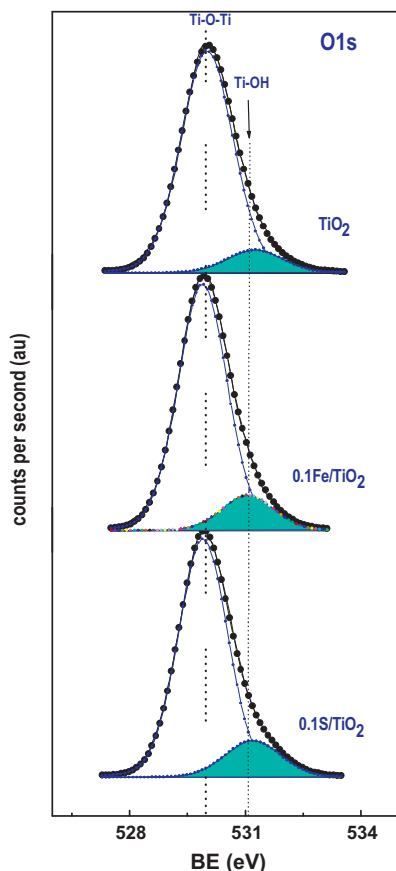


Fig. 7. O1s core-level XPS spectra of TiO₂, 0.1Fe/TiO₂ and 0.1S/TiO₂ samples synthesized at 215 °C for 60 min and then calcined at 450 °C.

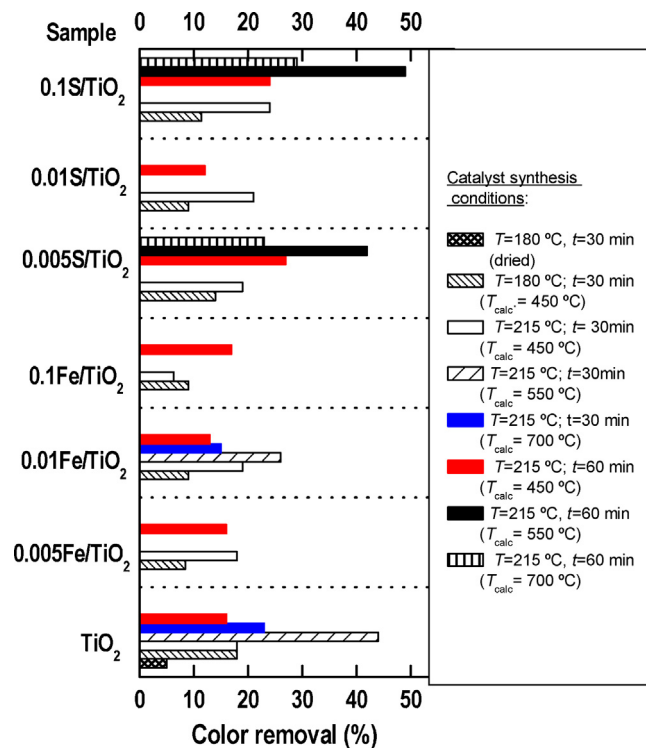


Fig. 8. Photodegradation under UV irradiation of methyl red dye for 3 h. Influence of the synthesis conditions and calcination temperature on the photoactivity of TiO₂-based systems.

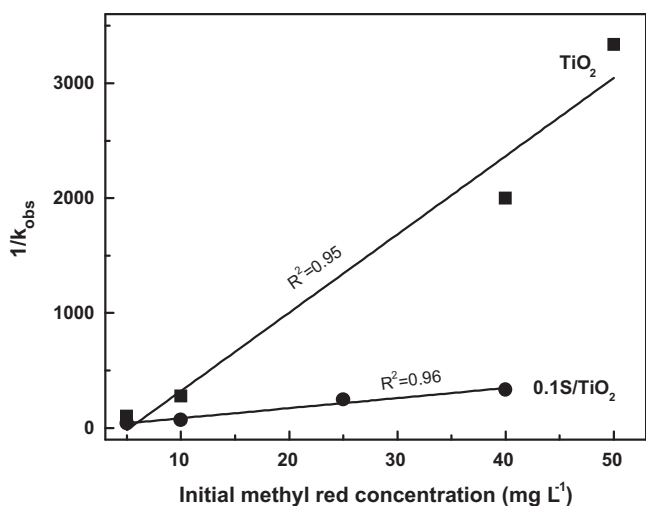


Fig. 9. Plot of $1/k_{\text{obs}}$ versus $[\text{MR}]_0$ (from Eq. (2)).

4. Discussion

The effective role of dopants depends on several factors such as concentration, dispersion within the particles, electronic configuration and the energy level of the dopants with the TiO_2 lattice [7]. For the Fe-doped samples, the XPS results suggest that iron remains as $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ domains but not as Fe^{3+} ions at titanium substitution sites in the lattice. On the contrary, for the S-doped samples, it is likely that S^{2-} incorporates into the oxide lattice even though it became oxidized and segregated as a sulfate phase during calcination. Therefore we consider that these S species and sulfate (or even OH groups) segregated at the grain boundaries may contribute the reduction of electron–hole recombination rate.

Considering the possible changes in the energy level of the dopants, this work demonstrated that microwave synthesis of Fe and S-doped TiO_2 samples at 180°C for 30 min followed by calcination at 450°C does not change to a significant extent the band gap with respect to undoped TiO_2 counterpart prepared under the same conditions (3.12–3.10 eV). Thus, the electronic factor does not explain the enhancement of MR decolorization on the 0.1S/ TiO_2 with respect to its undoped TiO_2 counterpart. Moreover, regardless of the synthesis conditions, all photocatalysts did not show the less active rutile phase, as confirmed by XRD and Raman spectroscopy. The transformation of anatase into rutile phase with increasing the concentration of dopants was observed for much higher loadings than the ones used in this work [79].

It is commonly accepted that the mechanism of photocatalysis with semiconductors involves the formation of hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$) via two possible pathways: (i) when the valence band holes (h^+), which are photogenerated upon band gap photoexcitation, oxidize H_2O , OH^- ions and/or the catalyst terminal $-\text{OH}$ groups; and (ii) if molecular oxygen scavenges the electrons (e^-) photogenerated in the conduction band [80,81]. Thus, the catalyst efficiency could be accounted by considering the different proportion of OH groups available on the catalyst surface. The data in Fig. 10, strongly suggest that the population of hydroxyl groups as measured by the $\text{OH}/\text{O}_{\text{total}}$ ratio (XPS) is a parameter that influences on the activity for color removal. This trend could be expected because the surface hydroxyl groups can capture the photoinduced holes, produce active hydroxyl radicals and prevent electron–hole recombination at the same time. The correlation presented in Fig. 10 is not linear probably because the values of $\text{OH}/\text{O}_{\text{total}}$ ratio do not measure surface acidity. Indeed, it was reported that the surface acidity of undoped TiO_2 (anatase) and Fe-doped TiO_2 is primarily of Lewis type [82]. Thus, in agreement with previous reports [83–85], we

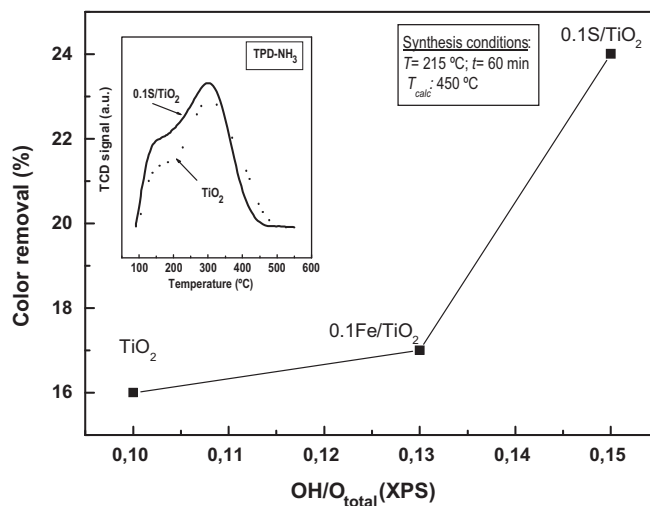


Fig. 10. Influence of the sample acidity (from XPS) on the color removal. Inset shown TPD- NH_3 patterns of the TiO_2 and 0.1S/ TiO_2 samples synthesized at 215°C for 60 min and then calcined at 550°C .

can conclude that whereas acidity may not be the only factor which influences activity, it certainly plays an important role in the MR degradation.

Regardless of the dopant, a volcano-shaped curve was obtained for methyl red degradation against TiO_2 crystal size (Fig. 11(a)). Thus, in the cases when the samples were calcined at 700°C , the decrease in the photocatalytic activity could be linked with the large increase of TiO_2 crystal size with an increase of calcination

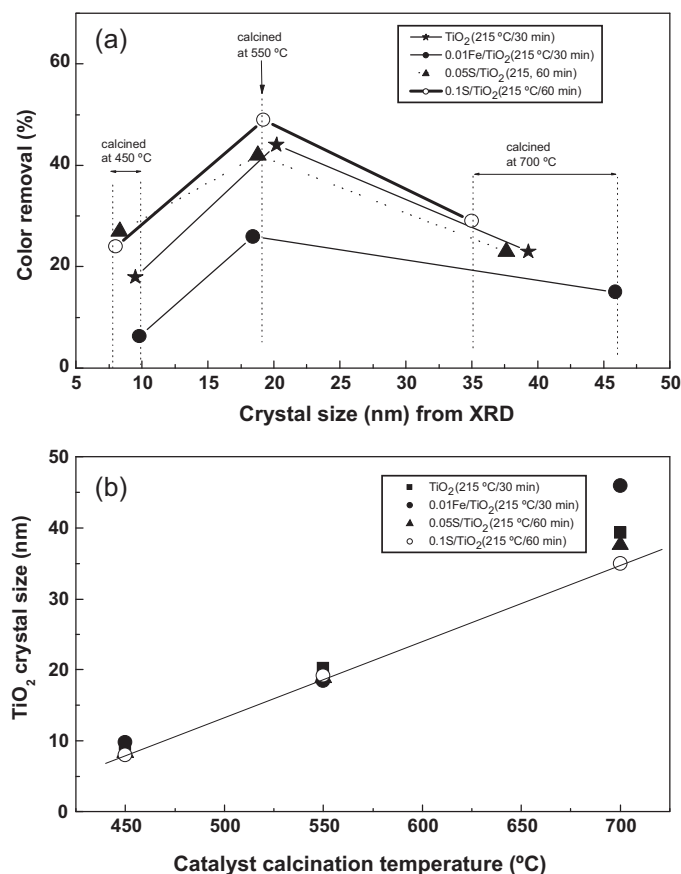


Fig. 11. (A) Influence of the TiO_2 crystal size on the photoactivity of TiO_2 -based samples. (B) TiO_2 crystal size (from XRD) against calcination temperature.

temperature, as shown in Fig. 11(b). As a consequence, samples calcined at 700 °C show a lower amount of available surface active sites and a lower interfacial charge-carrier transfer rate than their counterparts calcined at 550 °C [5]. Additionally, this activity drop could be explained by the presence of undesired rutile phase (around 84% for the un-doped TiO₂ and between 37 and 40% for the xFe/TiO₂ and xS/TiO₂, respectively). Thus, even though it is necessary to carry out a thermal treatment to the samples to obtain a photocatalytic response, the microwave assistance generates a different morphology, it is possible to reduce the effect of the calcination temperature over the presence of rutile phase and also it is possible to overcome the excessive decrease in the surface area than in the simple sol–gel synthesis method [77].

Summarizing, considering the catalyst characterization data, the largest methyl red degradation on the 0.1S/TiO₂ sample can be attributed to three factors. First, the 0.1S/TiO₂ calcined at 550 °C possesses a strong surface adsorption ability to dye molecules as was confirmed in the kinetic study. Second, this sample possesses more surface hydroxyl groups than undoped TiO₂ substrate, as deduced from TPD-NH₃ measurements (see inset of Fig. 10). Third, the crystallinity of its anatase phase is high indicating a few lattice defects and easy separation of photogenerated electrons and holes. As a consequence, the photogenerated radicals (hydroxyl and superoxide radicals) can easily react with methyl red molecules adsorbed on the catalyst surface. On the other hand, an increase of the photoactivity with an increase of S content strongly suggests that the positive effect of sulfur on the photoactivity of TiO₂ could be due to its ability to trap electrons. This process might reduce the hole–electron pair recombination at the TiO₂ surface, as it was proposed previously [31]. Finally, contrary to the S-doping, the microwave irradiation does not appear to be effective for the preparation of the xFe/TiO₂ photocatalysts. A similar conclusion was obtained by Žabová and Cirkva [86] who reported that the preparation of Fe³⁺-doped TiO₂ photocatalyst by microwave irradiation is detrimental for degradation of mono-chloroacetic acid and Rhodamine B under the UV irradiation.

5. Conclusions

In this work several TiO₂-based photocatalysts were prepared by a microwave-assisted synthesis methodology and tested in the methyl red dye photodegradation under UV irradiation at room temperature. By using two different dopants such as the iron and the sulfur ions to modify the TiO₂ and several temperatures and times of reaction in the microwave system and also different calcination temperatures is possible to observe the changes in surface area, crystalline phase, crystal size and band gap values of the material. Those changes could be related to the photocatalytic activity efficiency and the best material obtained by this study is the one doped at 0.1S/TiO₂ synthesized by 60 min at 215 °C in the reaction system and calcined at 550 °C reaching a 49% of color removal. A volcano-shaped curve was obtained for methyl red degradation against TiO₂ crystal size (from XRD). For the most active 0.1S/TiO₂ sample, it is inferred that S species decrease the electron–hole recombination rate. Contrary to TiO₂ doping with S²⁻ ions, the microwave synthesis is not effective for the preparation of effective xFe/TiO₂ photocatalysts for the target reaction.

Acknowledgments

The authors thank to the Investigation Found of the Engineering Faculty of the UAQ (UAQ-FIFI-2011). K.E.E. also acknowledges CONACyT for a postdoctoral fellowship.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.03.047>.

References

- [1] A. Fallah Shojaie, M.H. Loghmani, *Chemical Engineering Journal* 157 (2010) 263–269.
- [2] H.M. Yang, X.C. Zhang, Q.F. Tao, *Inorganic Materials* 45 (2009) 1139–1145.
- [3] A. Bonamartini Corradi, F. Bondioli, B. Focher, A.M. Ferrari, C. Grippo, E. Mariani, C. Villa, *Journal of the American Ceramic Society* 88 (2005) 2639–2641.
- [4] M. Antoniadou, V.M. Daskalaki, N. Balis, D.I. Kondarides, C. Kordulis, P. Lianos, *Applied Catalysis B: Environmental* 107 (2011) 188–196.
- [5] X.H. Wang, J.-G. Li, H. Kamiyama, Y. Moriyoshi, T. Ishigaki, *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 6804–6809.
- [6] W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann, *Journal of Physical Chemistry* 98 (1994) 13669–13679.
- [7] M.A. Khan, S.I. Woo, O.-B. Yang, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 5345–5351.
- [8] K. Abbas, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 346 (2009) 130–137.
- [9] L. Kumaresan, A. Prabhu, M. Palanichamy, E. Arumugam, V. Murugesan, *Journal of Hazardous Materials* 186 (2011) 1183–1192.
- [10] A.F. Shojaie, M.H. Loghmani, *Chemical Engineering Journal* 157 (2010) 263–269.
- [11] V.B.R. Boppa, R.F. Lobo, *Journal of Catalysis* 281 (2011) 156–168.
- [12] D.D. Cruz, J.C. Arévalo, G. Torres, R.G.B. Margulis, C. Ornelas, A. Aguilar-Elguézabal, *Catalysis Today* 166 (2011) 152–158.
- [13] K. Esquivel, García F.M., F. Rodríguez, M. González, L. Escobar-Alarcón, L. Ortiz-Frade, L. Godínez, *Journal of Nanoparticle Research* 13 (2011) 3313–3325.
- [14] N. Lu, H. Zhao, J. Li, X. Quan, S. Chen, *Separation and Purification Technology* 62 (2008) 668–673.
- [15] V.C. Papadimitriou, V.G. Stefanopoulos, M.N. Romanias, P. Papagiannakopoulos, K. Sambani, V. Tudose, G. Kiriakidis, *Thin Solid Films* 520 (2011) 1195–1201.
- [16] T. Putta, M.-C. Lu, J. Anotai, *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 2272–2276.
- [17] C. Sahoo, A.K. Gupta, A. Pal, *Desalination* 181 (2005) 91–100.
- [18] Q. Wang, S. Xu, F. Shen, *Applied Surface Science* 257 (2011) 7671–7677.
- [19] S. Zhan, J. Yang, Y. Liu, N. Wang, J. Dai, H. Yu, X. Gao, Y. Li, *Journal of Colloid and Interface Science* 355 (2011) 328–333.
- [20] S. Hu, F. Li, Z. Fan, C.-C. Chang, *Applied Surface Science* 258 (2011) 182–188.
- [21] S.-I. In, P.C.K. Vesborg, B.L. Abrams, Y. Hou, I. Chorkendorff, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 222 (2011) 258–262.
- [22] Y.-P. Peng, S.-L. Lo, H.-H. Ou, S.-W. Lai, *Journal of Hazardous Materials* 183 (2010) 754–758.
- [23] H.-H. Ou, S.-L. Lo, C.-H. Liao, *Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 4000–4007.
- [24] S. Horikoshi, Y. Minatodani, H. Sakai, M. Abe, N. Serpone, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 217 191–200.
- [25] J. Yang, J. Dai, J. Li, *Applied Surface Science* 257 (2011) 8965–8973.
- [26] Y. Wu, M. Xing, B. Tian, J. Zhang, F. Chen, *Chemical Engineering Journal* 162 (2011) 710–717.
- [27] B. Tryba, M. Piszcz, B. Grzmil, A. Pattek-Janczyk, A.W. Morawski, *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 111–119.
- [28] P. Wang, T. Zhou, R. Wang, T.-T. Lim, *Water Research* 45 (2011) 5015–5026.
- [29] T. Umabayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai, *Applied Physics Letters* 81 (3) (2002).
- [30] K. Yang, Y. Dai, B. Huang, *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 18985–18994.
- [31] E.M. Rockafellow, L.K. Steward, W.S. Jenks, *Applied Catalysis B: Environmental* 91 (2009) 554–562.
- [32] T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umabayashi, K. Asai, T. Mitsui, M. Matsumura, *Applied Catalysis A – General* 265 (2004) 115–121.
- [33] L. Szatmáry, S. Bakardjeva, J. Subrt, P. Bezdicka, J. Jirkovsky, Z. Bastl, V. Brezová, M. Korenkod, *Catalysis Today* 161 (2011) 23–28.
- [34] J.A. Rengifo-Herrera, C. Pulgarin, *Solar Energy* 84 (2010) 37–43.
- [35] V.M. Menéndez-Flores, D.W. Bahnemann, T. Ohno, *Applied Catalysis B: Environmental* 103 (2011) 99–108.
- [36] M.R. Hoffman, S.T. Martin, W. Choi, D. Bahnemann, *Chemical Reviews* 95 (1995) 69–96.
- [37] W.L. Gladfelter, *Surface Science* 605 (2011) 1146.
- [38] S. Perera, E.G. Gillan, *Solid State Sciences* 10 (2008) 864–872.
- [39] Y. Hoshi, D. Ishihara, T. Sakai, O. Kamiya, H. Lei, *Vacuum* 84 (2010) 1377–1380.
- [40] X. Yu, Z. Shen, *Vacuum* 85 (2011) 1026–1031.
- [41] X. Sui, Y. Chu, S. Xing, C. Liu, *Materials Letters* 58 (2004) 1255–1259.
- [42] M. Mallak, M. Bockmeyer, P. Labmann, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8072–8077.
- [43] S.S. Mali, P.S. Shinde, C.A. Betty, P.N. Bhosale, W.J. Lee, P.S. Patil, *Applied Surface Science* 257 (2011) 9737–9746.
- [44] G. Li, Y. Ding, Y. Zhang, Z. Lu, H. Sun, R. Chen, *Journal of Colloid and Interface Science* 363 (2011) 497–503.
- [45] C.-H. Huang, Y.-T. Yang, R.-A. Doong, *Microporous, Mesoporous Materials* 142 (2011) 473–480.
- [46] J.A. Ayllon, A.M. Peiro, L. Saadoun, E. Vigil, X. Domenech, J. Peral, *Journal of Materials Chemistry* 10 (2000) 1911–1914.

- [47] S. Baldassari, S. Komarneni, E. Mariani, C. Villa, *Materials Research Bulletin* 40 (2005) 2014–2020.
- [48] Y. Cao, H.-J. Wei, Z.-N. Xia, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 19 (2009) 656–664.
- [49] S. Cho, K.-H. Lee, *Journal of Crystal Growth* 312 (2010) 1785–1788.
- [50] B. Darnardji, H. Khalaf, L. Duclaux, B. David, *Applied Clay Science* 44 (2009) 201–205.
- [51] G. Zhu, L. Pan, T. Xu, Z. Sun, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 659 (2011) 205–208.
- [52] N.F. Hamedani, A.R. Mahjoub, A.A. Khodadadi, Y. Mortazavi, *Sensors and Actuators B: Chemical* 156 (2011) 737–742.
- [53] L.H. Hoang, P. Van Hai, P. Van Hanh, N.H. Hai, X.-B. Chen, I.-S. Yang, *Materials Letters* 65 (2011) 3047–3050.
- [54] H.-E. Wang, L.-X. Zheng, C.-P. Liu, Y.-K. Liu, C.-Y. Luan, H. Cheng, Y. Yang Li, L. Martinu, J.A. Zapien, I. Bello, *Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 10419–10425.
- [55] S. Horikoshi, Y. Minatodani, H. Sakai, M. Abe, N. Serpone, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 217 (2011) 191–200.
- [56] I. Bilecka, M. Niederberger, *Nanoscale* 2 (2010) 1358–1374.
- [57] J.N. Hart, D. Menzies, Yi-B. Cheng, G.P. Simon, L. Spiccia, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91 (2007) 6–16.
- [58] S. Komarneni, R.K. Rajha, H. Katsuki, *Materials Chemistry and Physics* 61 (1999) 50–54.
- [59] L.H. Yang, C. Dong, J. Guo, *Journal of Power Sources* 175 (2008) 575–580.
- [60] L. Li, X. Qin, G. Wang, L. Qi, G. Du, Z. Hu, *Applied Surface Science* 257 (2011) 8006–8012.
- [61] P. Marcasuzaa, S. Reynaud, B. Grassl, H. Preudaomme, J. Desbriares, M. Trchova, O.F.X. Donard, *Polymer* 52 (2011) 33–39.
- [62] Y. Shi, S. Wang, X. Ma, *Chemical Engineering Journal* 166 (2011) 744–750.
- [63] W. Zhang, D. Li, M. Sun, Y. Shao, Z. Chen, G. Xiao, X. Fu, *Journal of Solid State Chemistry* 183 (2010) 2466–2474.
- [64] B.S. Shirke, P.V. Korake, P.P. Hankare, S.R. Bamane, K.M. Garadkar, *Journal of Materials Science: Materials Electronics* 22 (2011) 821–824.
- [65] Y.J. Acosta-Silva, R. Nava, V. Hernández-Morales, S.A. Macías-Sánchez, M.L. Gómez-Herrera, B. Pawelec, *Applied Catalysis B: Environmental* 110 (2011) 108–117.
- [66] S.P. Tandon, J.P. Gupta, *Physica Status Solidi (b)* 38 (1970) 363–367.
- [67] L. Shao, J. Chen, L. He, G. Xing, W. Lv, Z. Chen, C. Qi, *Turkish Journal of Chemistry* 36 (2012) 700–708.
- [68] K. Esquivel, J.C. Espinosa, M.V. González, R. Guerra, L. Escobar-Alarcón, J.M. Peralta-Hernández, R. Nava, Unpublished results.
- [69] *Phase Identification from Powder Diffraction*, USA, 2012.
- [70] J. Chen, M. Yao, X. Wang, *Journal of Nanoparticle Research* 10 (2008) 163–171.
- [71] W.-X. Xu, S. Zhu, X.-C. Fu, Q. Chen, *Applied Surface Science* 148 (1999) 253–262.
- [72] M. Miyauchi, *Journal of Materials Chemistry* 18 (2008) 1858–1864.
- [73] E.L.D. Hebenstreit, W. Hebenstreit, U. Diebold, *Surface Science* 470 (2001) 347.
- [74] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, 197876–82.
- [75] L.Q. Wang, K.F. Ferris, P.X. Skiba, A.N. Shultz, D.R. Baer, M.H. Engelhard, *Surface Science* 440 (1999) 60–68.
- [76] A. Sasahara, C.L. Pang, M. Tomitori, *Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 20189–20194.
- [77] M.A. Rauf, S.S. Ashraf, *Chemical Engineering Journal* 151 (2009) 10–18.
- [78] A. Nageswara Rao, B. Sivasankar, V. Sadasivam, *Journal of Hazardous Materials* 166 (2009) 1357–1361.
- [79] X. Li, P.-L. Yue, C. Kotal, *New Journal of Chemistry* 278 (2003) 1264–1269.
- [80] A. Hoffman, E.R. Carraway, M. Hoffman, *Environmental Science and Technology* 28 (1994) 776–785.
- [81] R. Comparelli, E. Fanizza, M.L. Curri, P.D. Cozzoli, G. Mascolo, R. Passino, A. Agostiano, *Applied Catalysis B: Environmental* 55 (2005) 81–91.
- [82] C. Monterra, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 84 (1988) 1617–1637.
- [83] T. Yamaguchi, Y. Tanaka, K. Tanabe, *Journal of Catalysis* 65 (1980) 442–447.
- [84] K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori, *New Solid Acids and Bases: Their Catalytic properties*, Elsevier Science Publishers, New York, 1989.
- [85] J. Papp, S. Soled, K. Dwight, A. Wold, *Chemistry of Materials* 6 (1994) 496–500.
- [86] H. Žabová, V. Čírkva, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 84 (11) (2009) 1624–1630.