



UNIVERSITAT POLITÈCNICA
DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Optimización de la reología de componentes fotocatalíticos para aplicaciones avanzadas en elementos de fachada

Ander Elkoro Ugarteburu

ADVERTIMENT La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del repositori institucional UPCommons (<http://upcommons.upc.edu/tesis>) i el repositori cooperatiu TDX (<http://www.tdx.cat/>) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual **únicament per a usos privats** emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei UPCommons o TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a UPCommons (*framing*). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del repositorio institucional UPCommons (<http://upcommons.upc.edu/tesis>) y el repositorio cooperativo TDR (<http://www.tdx.cat/?locale-attribute=es>) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual **únicamente para usos privados enmarcados** en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio UPCommons. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a UPCommons (*framing*). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the institutional repository UPCommons (<http://upcommons.upc.edu/tesis>) and the cooperative repository TDX (<http://www.tdx.cat/?locale-attribute=en>) has been authorized by the titular of the intellectual property rights **only for private uses** placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading nor availability from a site foreign to the UPCommons service. Introducing its content in a window or frame foreign to the UPCommons service is not authorized (*framing*). These rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



UNIVERSITAT POLITÈCNICA
DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Optimización de la reología de componentes fotocatalíticos para aplicaciones avanzadas en elementos de fachada

Ander Elkoro Ugarteburu

Tesis presentada para obtener el título de Doctor por la
Universitat Politècnica de Catalunya

Director: Dr. Ignasi Casanova Hormaechea

Programa de doctorado de Ingeniería de la Construcción

Instituto de Técnicas Energéticas

Universitat Politècnica de Catalunya

Barcelona, Septiembre de 2018

Nire familiari

*“Un científico en su laboratorio no es solo un técnico,
también es un niño colocado ante fenómenos naturales,
que lo impresionan como un cuento de hadas.”*

María Salomea Skłodowska-Curie (1867-1934)

Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría agradecer al Dr. Ignasi Casanova, a Circa S.A. y a la Generalitat de Catalunya, por haber hecho posible la realización de esta tesis, dentro del programa de Doctorados Industriales.

Agradecer a Jordi, Albert y Lluís, por todo lo que me han enseñado, por su apoyo y los innumerables consejos.

A mis compañeros, Alejandra, Ali, David, Ilaria, Xenia, Kwon, Ainara, Anthea... por tantos buenos momentos durante estos años.

A Andreina, por estar siempre ahí apoyándome incondicionalmente, a pesar de la distancia.

A mi familia y amigos, por todo su apoyo y cariño, tanto en los buenos como en los malos momentos.

Resumen

Esta tesis trata sobre el desarrollo de una nueva metodología para la impresión 3D de nanopartículas de TiO_2 y sus aplicaciones en la purificación del aire y la producción de hidrógeno. Se ha obtenido una dosificación que permite la impresión 3D mediante extrusión directa del material, basándose en el sinterizado químico. Para ello, se requiere una pasta de alta acidez, junto con un post-tratamiento térmico con una temperatura mínima de 150°C , sin la necesidad del uso de aglutinantes. De esta forma, se obtienen impresiones cuya estructura está formada exclusivamente por nanopartículas de TiO_2 unidas mediante puentes de oxígeno.

Las impresiones obtenidas mediante esta metodología, presentan una alta actividad fotocatalítica, mostrando una gran capacidad de fotooxidación de acetaldehído. Además, mediante diferentes combinaciones de ácido y temperatura de post-tratamiento, se pueden obtener modificaciones en los mecanismos de reacción, permitiendo una mayor adaptabilidad a los compuestos que se desean degradar.

Las menores limitaciones de proceso y reducción de la temperatura del post-tratamiento respecto a metodologías anteriores, han permitido la incorporación de las impresiones a la superficie de diferentes materiales de construcción como el vidrio, el aluminio o materiales cementíceos. De esta manera, se obtiene un nuevo concepto de fachada fotocatalítica, el cual presenta un incremento de la actividad fotocatalítica respecto a otras soluciones anteriormente desarrolladas.

Por último, se ha estudiado la incorporación de nanopartículas preformadas de oro sobre las impresiones de titania, con satisfactorios resultados en la producción de hidrógeno mediante el fotoreformado de etanol.

Abstract

This thesis discusses the development of a new methodology for 3D printing of TiO₂ nanoparticles and its applications in air purification and hydrogen production. A dosage has been obtained that allows 3D printing by DIW (Direct Ink Writing), based on chemical sintering. For this, it requires a paste of high acidity, together with a thermal post-treatment with a minimum temperature of 150°C, without the need for the use of binders. In this way prints are obtained, whose structure is formed exclusively by TiO₂ nanoparticles joined by oxygen bridges.

The prints obtained by means of this methodology, present a high photocatalytic activity, showing a great photooxidation capacity for acetaldehyde. In addition, through different combinations of acid and post-treatment temperature, modifications in the reaction mechanisms can be obtained, allowing a greater adaptability to other compounds to be degraded.

The lower process limitations and reduction of the temperature of the post-treatment compared to previous methodologies, have allowed the incorporation of the titania 3D prints to the surface of different construction materials, such as glass, aluminium or cementitious materials. In this way, a new photocatalytic façade concept is obtained, which presents an increase in photocatalytic activity compared to other previously developed solutions.

Finally, the incorporation of preformed gold nanoparticles on the titania prints has been studied, with satisfactory results in the production of hydrogen through the photoreforming of ethanol.

Laburpena

Tesi honetan, TiO_2 nanopartikulen 3Dko inprimaketaren metodologia berri bat garatu da. Gainera, airearen arazketan eta hidrogenoa ekoizpenean duten aplikazioa aztertu dira. Dosifikazio bat lortu da, materialen estrusio zuzenaren bitartez, 3D inprimaketa ahalbidetzen duena. Hau, sinterizazio kimikoan dago oinarrituta, aglutinatzaileak erabiltzeko beharrik gabe. Horretarako, azidotasun handiko pasta bat beharrezkoa da, baita gutxieneko 150°C -ko tenperaturarekin tratamendu termikoa ere. Modu honetan, 3Dko inprimaketak lortzen dira, oxigenozko zubien bitartez lotzen diren TiO_2 nanopartikulez osatuak.

Metodologia honen bitartez lortutako inpresioek jarduera fotokatalitiko handia aurkezten dute, azetaldehidoaren fotooxidaziorako gaitasun handia erakutsiz. Horretaz gain, azido eta post-tratamenduko tenperaturaren konbinazio desberdinen bidez, erreakzio mekanismoetan aldaketak lor daitezke, degradatu beharreko konposatuei moldagarritasun handiagoa ahalbidetuz.

Aurrez garatutako metodologiekin alderatuta, prozesuaren mugak murrizteak eta post-tratamenduaren gutxieneko tenperatura jaisteak, eraikuntzako material desberdinen gainazalean inpresioak sartzeari ahalbidetu du, hala nola, beira, aluminioa edo porlanezko materialak. Horrela, eraikinen azal fotokatalitikoaren kontzeptu berri bat lortzen da, askoz jarduera fotokatalitiko handiagoa duena aurrez garatutako irtenbideekin alderatuta.

Azkenik, titanio dioxidozko inpresioetan aurrez eraturako urrezko nanopartikulak sartzeari aztertu da, etanolaren argi-erreformaketaren bidez hidrogenoa ekoizteko emaitza onak lortuz.

Índice

1	Introducción	1
1.1	Medidas para la mejora de la calidad del aire	4
1.2	Retos para el futuro	6
2	Estado del arte y objetivos	9
2.1	La fotocatalisis heterogénea	9
2.1.1	Fotocatalizadores	12
2.1.2	Fotocatalisis para la mejora de la calidad del aire	25
2.1.3	Fotorreactores	33
2.1.4	Aplicaciones	38
2.2	Impresión 3D y fabricación aditiva.....	46
2.2.1	Fotopolimerización	47
2.2.2	Fusión de lecho en polvo	49
2.2.3	Inyección de material (Material Jetting).....	50
2.2.4	Inyección de aglutinante (Binder Jetting)	52
2.2.5	Modelado por deposición fundida	54
2.2.6	Extrusión directa de material	55
2.3	Impresión 3D para aplicaciones energéticas y medioambientales	58
2.3.1	Ventajas y limitaciones	59
2.3.2	Impresión 3D de catalizadores y fotocatalizadores.....	61
2.3.3	Impresión 3D de TiO ₂ mediante extrusión directa de material .	63
2.4	Objetivos	65

Índice

2.4.1	Objetivo general	65
2.4.2	Objetivos específicos	66
3	Impresión 3D de catalizadores estructurados de TiO ₂ para procesos fotocatalíticos de purificación de aire	69
3.1	Introducción	69
3.2	Materiales y metodología	72
3.2.1	Preparación de pastas.....	72
3.2.2	Estudio de las condiciones mínimas para la sinterización química 72	
3.2.3	Estudio paramétrico e impresión 3D	73
3.2.4	Caracterización química y mineralógica	77
3.2.5	Caracterización de la actividad fotocatalítica	78
3.3	Resultados y discusión	80
3.3.1	Comportamiento reológico.....	80
3.3.2	Sinterización química	82
3.3.3	Estudio paramétrico e impresión 3D	86
3.3.4	Propiedades físico-químicas	91
3.3.5	Actividad fotocatalítica	100
3.4	Conclusiones	101
4	Optimización de la química de las pastas para la impresión 3D de nanotitania.....	105
4.1	Introducción	105
4.2	Materiales y métodos	106
4.2.1	Materiales	106
4.2.2	Preparación de pasta e impresión 3D	107
4.2.3	Caracterización	108

4.3	Resultados y discusión	109
4.3.1	Reología de las pastas en función del ácido utilizado.....	109
4.3.2	Análisis de las superficies	111
4.3.3	Actividad fotocatalítica	121
4.4	Conclusiones	127
5	Impresión 3D de titania sobre superficies de fachada para purificación de aire en áreas urbanas	131
5.1	Introducción.....	131
5.2	Materiales y métodos	133
5.2.1	Preparación de pastas y soportes.....	133
5.2.2	Preparación de diseños e impresión 3D	135
5.2.3	Caracterización de la actividad fotocatalítica	136
5.3	Resultados y discusión	140
5.3.1	Impresión 3D sobre materiales de construcción	140
5.3.2	Actividad fotocatalítica	146
5.3.3	Valor añadido estético	149
5.4	Conclusiones	150
6	Impresión 3D de fotocatalizadores de Au/TiO ₂ para fotoproducción de hidrógeno	153
6.1	Introducción.....	153
6.2	Materiales y métodos	156
6.2.1	Fabricación de monolitos de Au/TiO ₂	156
6.2.2	Caracterización	158
6.2.3	Caracterización de la actividad fotocatalítica	159
6.3	Resultados y discusión	159
6.3.1	Caracterización de los monolitos de Au/TiO ₂ impresos en 3D	159

Índice

6.3.2	Actividad fotocatalítica	164
6.4	Conclusiones	169
7	Conclusiones	173
7.1	Conclusión general	173
7.2	Conclusiones específicas	174
8	Perspectivas futuras	179
9	Referencias	185
10	Publicaciones	199

Lista de figuras

Figura 1.1 Estimación global de fallecidos, en función del medio contaminado causante y el desarrollo económico del país, extraída de Landrigan <i>et al.</i> [3].	2
Figura 1.2 Distribución de los contaminantes en función de la fuente de origen, extraída de <i>World Energy Outlook - Special Report</i> de la Agencia Internacional de la Energía [4].	5
Figura 2.1 Esquema del proceso de la fotocatalisis, extraída de Dalrymple <i>et al.</i> [13].	11
Figura 2.2 Esquema de energía entre banda de valencia y banda de conducción, extraída de [26].	13
Figura 2.3 Formación de la barrera de Schottky entre un semiconductor y un metal a) previo al contacto b) posterior al contacto entre ambos, extraída de [53].	21
Figura 2.4 Esquema de funcionamiento de las técnicas de fotopolimerización, adaptada de Ruiz-Morales <i>et al.</i> [107].	48
Figura 2.5 Esquema de funcionamiento de las técnicas de fusión de lecho en polvo, adaptada de Ruiz-Morales <i>et al.</i> [107].	49
Figura 2.6 Esquema de funcionamiento de las técnicas de inyección de material, adaptada de Ruiz-Morales <i>et al.</i> [107].	51
Figura 2.7 Esquema de funcionamiento de las técnicas de inyección de aglutinante, adaptada de Ruiz-Morales <i>et al.</i> [107].	53
Figura 2.8 Esquema de funcionamiento de las técnicas de modelado por deposición fundida, adaptada de Ruiz-Morales <i>et al.</i> [107].	54
Figura 2.9 Esquema de funcionamiento de las técnicas de extrusión directa de material, adaptada de Zhou <i>et al.</i> [110].	56
Figura 3.1 Impresora 3D BCN3D+®	73
Figura 3.2 Plano de detalle del extrusor Dual Paste Extruder.	74
Figura 3.3 Punta, jeringa, cabeza de pistón y émbolo.	74

Lista de figuras

Figura 3.4 Reactor fotocatalítico.	79
Figura 3.5 Esquema del sistema para la caracterización de la actividad fotocatalítica, donde: 1) Bombona de aire sintético 2) Controlador de flujo 3) Burbujeador 4) LEDs UV 5) Vidrio de cuarzo 6) Junta tórica 7) Muestra 8) Cromatógrafo de gases.	80
Figura 3.6 Ratio sólido/líquido máximo extruible para diferentes pH de solución de HCl. Las barras representan el rango de incertidumbre, en el cual la extrusión no es estable, limitado superiormente por la imposibilidad de obtener la extrusión e inferiormente por el comportamiento estable.	81
Figura 3.7 Potencial Zeta del TiO ₂ en función del pH de la solución, extraída de Köneço <i>et al.</i> [142].	81
Figura 3.8 Esquema simplificado de la protonación y la desprotonación de la superficie hidroxilada del TiO ₂ , que conduce a una red positiva y negativa carga en la superficie, respectivamente, extraída Beranek [143].	82
Figura 3.9 Mecanismo de conexión entre partículas de TiO ₂ nanocrystalino dispersadas en agua y cuyas superficies están bien cubiertas con grupos hidroxilo, mediante la deshidratación de los grupos hidroxilo bajo calentamiento a 120-150 °C, propuesto por Kijitori <i>et al.</i> procede como se esquematiza ilustrado en la figura. Extraída de Kijitori <i>et al.</i> [137]. ...	83
Figura 3.10 Esquema del proceso de sinterizado químico.	84
Figura 3.11 Comportamiento de las pastas en función del pH y la temperatura del tratamiento térmico utilizado: A) Resuspensión B) Fracturación C) Estable.	85
Figura 3.12 Impresión de líneas discontinuas con diferentes ajustes paramétricos, a) overflow progresivo b) homogéneo.	88
Figura 3.13 Diversos diseños impresos.	91
Figura 3.14 Difractogramas del TiO ₂ utilizado (P90) y pastas preparadas con soluciones de pH 7 y 0 y tratadas a térmicamente a 400°C o a temperatura ambiente (RT, Room temperature).	92
Figura 3.15 Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido.	94
Figura 3.16 Espectros Raman del P90 en polvo y la impresión 3D de TiO ₂ -HCl.	95

Figura 3.17 Absorbancia del espectro UV-Visible del P90 en polvo y una lámina impresa en 3D de TiO ₂ -HCl.	96
Figura 3.18 Espectros de XPS del Titanio 2p del P90 en polvo e impresión 3D de TiO ₂ -HCl	97
Figura 3.19 Espectros de XPS del Oxígeno 1s del P90 en polvo e impresión 3D de TiO ₂ -HCl.	98
Figura 3.20 Espectros de XPS del Carbono 1s del P90 en polvo e impresión 3D de TiO ₂ -HCl.	99
Figura 3.21 Espectros de XPS del Cloro 2p del P90 en polvo e impresión 3D de TiO ₂ -HCl.	99
Figura 3.22 Muestras del test fotocatalítico.	100
Figura 4.1 Contenido de sólidos en función de la tipología de ácido y el pH de la solución.	111
Figura 4.2 Espectros de transmisión infrarroja de las impresiones 3D con diferentes combinaciones de ácido y tratamiento térmico.	113
Figura 4.3 Espectros XPS Ti 2p del P90, TiO ₂ -HNO ₃ -150 y TiO ₂ -H ₂ SO ₄ -400 ...	114
Figura 4.4 Espectros XPS O 1s del P90, HNO ₃ -150 y H ₂ SO ₄ -400.	115
Figura 4.5 Espectros XPS Cl 2p del P90, HCl-150 y HCl-400.	116
Figura 4.6 Espectros XPS N 1s del HNO ₃ -150 y HNO ₃ -400.	117
Figura 4.7 Espectros XPS S 2p del H ₂ SO ₄ -150 y H ₂ SO ₄ -400.	117
Figura 4.8 XPS P 2p H ₃ PO ₄ -HCl-150 (abajo) H ₃ PO ₄ -HCl-400 (arriba).....	118
Figura 4.9 Láminas impresas en 3D con diferentes ácidos y tratados térmicamente a 150°C para el análisis de absorción UV-Vis. De izquierda a derecha, HNO ₃ , HCl, H ₂ SO ₄ y H ₃ PO ₄ -HCl respectivamente.	120
Figura 4.10 Espectros de absorbancia UV-Visible del P90 y films impresos con diferentes ácidos.	120
Figura 4.11 Porcentajes de conversión de etanol en función de la pasta utilizada para la impresión de los monolitos, tratadas a 150°C.	122
Figura 4.12 Porcentajes de conversión de etanol en función de la pasta utilizada para la impresión de los monolitos, tratadas a 400°C.	123
Figura 4.13 Porcentajes de conversión de acetaldehído en función de la pasta utilizada para la impresión de los monolitos, tratadas a 150°C.	125
Figura 4.14 Porcentajes de conversión de acetaldehído en función de la pasta utilizada para la impresión de los monolitos, tratadas a 400°C.	126

Lista de figuras

Figura 5.1 Compuestos comerciales estudiados como puente de adherencia.	134
Figura 5.2 Dimensiones del reactor y los moldes de PLA utilizados para su fabricación en centímetros, vista superior.	136
Figura 5.3 Proceso de fabricación de los reactores para la caracterización de la actividad fotocatalítica, proceso adaptado de Castedo <i>et al.</i> [156].	138
Figura 5.4 Fuente de luz UV, formada por LEDs de 365 nm.	139
Figura 5.5 Colocación de los reactores durante el estudio de la actividad fotocatalítica.	139
Figura 5.6 Resultado del test inicial de compatibilidad sobre soporte de lechada de cemento tras el tratamiento térmico y la posterior inmersión en agua, Luxens (L), Bruguer (B) y Titan (T) en orden descendente.	141
Figura 5.7 Impresión 3D en forma de línea continua de puente de adherencia acrílico y nanotitania en 3D sobre vidrio, antes del tratamiento térmico.	142
Figura 5.8 Impresión 3D en forma de línea continua de puente de adherencia acrílico y nanotitania en 3D sobre vidrio, después del tratamiento térmico a 150°C durante 2 horas.	143
Figura 5.9 Impresión 3D en forma de línea discontinua de puente de adherencia acrílico y nanotitania en 3D sobre aluminio, tras tratamiento térmico a 150 durante 2 horas.	143
Figura 5.10 Impresión 3D en forma de línea discontinua de nanotitania en 3D sobre capa de puente de adherencia acrílico en fresco y soporte de mortero de cemento, tras tratamiento térmico a 150°C durante 2 horas.	144
Figura 5.11 Impresión 3D en forma de línea discontinua de nanotitania en 3D sobre capa de puente de adherencia acrílico tras secado parcial y soporte de mortero de cemento, tras tratamiento térmico a 150°C durante 2 horas.	145
Figura 5.12 Reactor de mortero de cemento con 5% de nanotitania en masa.	146
Figura 5.13 Reactor de mortero con impresión 3D de titania en línea discontinua.	146

Figura 5.14 Masa de acetaldehído descompuesto a CO ₂ en función de la aplicación del TiO ₂	147
Figura 5.15 Masa de acetaldehído descompuesto a CO ₂ en función de la aplicación de TiO ₂ , normalizado a gramo de catalizador utilizado.....	148
Figura 5.16 Impresión 3D de TiO ₂ sobre vidrio con fines estéticos	150
Figura 6.1 Esquema de los procesos de preparación de las muestras en los métodos de pre-impregnación y post-impregnación.	156
Figura 6.2 Diseño en 3D de las impresiones tipo membrana con puntas de 580, 410 y 200 micrómetros de diámetro, respectivamente.	158
Figura 6.3 Fotografía de muestras preparadas mediante post-impregnación (izquierda) y pre-impregnación (derecha).	160
Figura 6.4 A) Pre-Impregnado 1% Au, superficie B) Pre-Impregnado 1% Au, interior C) Post-Impregnado 0.1% Au, superficie D) Post-Impregnado 0.1% Au, interior. Imágenes obtenidas mediante el detector de retrodispersión, mostrando el oro como los puntos más brillantes. Imágenes de los recuadros obtenidas mediante el detector de In-lens, mostrando las nanopartículas de TiO ₂	161
Figura 6.5 Canales de las impresiones realizadas con puntas de diversos diámetros A) 580 μm B) 410 μm C) 200 μm.	162
Figura 6.6 XPS Au 4f de muestras impregnadas mediante los diferentes métodos.....	163
Figura 6.7 Actividad de producción de hidrógeno (μmol/min) de muestras pre-impregnadas, comparación entre 2 capas (2C) y 4 capas (4C) con tratamiento térmico a 150°C.....	164
Figura 6.8 Comparación de la actividad de producción de hidrógeno (μmol/min) de muestras pre-impregnadas, comparación entre 2 capas (2C) y 4 capas (4C) con tratamiento térmico a 400°C.....	165
Figura 6.9 Actividad fotocatalítica de producción de hidrógeno (μmol/min), muestras pre-impregnadas en función de la carga de nanopartículas de oro, diseños de 4 capas (4C) tratados a 400°C.	166
Figura 6.10 Actividad de fotoproducción de hidrógeno (μmol/min) para diferentes cargas de oro por pre-impregnación y calcinación a 400°C y método de impregnación posterior.	167
Figura 6.11 Desempeño del oro para diferentes diseños por gramo de oro.	168

Lista de tablas

Tabla 2.1 Visión general de los parámetros más relevantes para aplicaciones catalíticas en función de la técnica de conformado, extraída de [126].	62
Tabla 3.1 Principales parámetros para la impresión 3D por extrusión directa de material.	76
Tabla 3.2 Parámetros de velocidad y extrusión para la dosificación optimizada.	87
Tabla 3.3 Parámetros de retracción para la dosificación optimizada.	88
Tabla 3.4 Parámetros de diseño para la dosificación optimizada.	90
Tabla 3.5 Contenido de cada fase cristalina y tamaño de partícula del P90 y pastas preparadas con pH 0 o 7 y tratadas a 400°C o mantenidas a temperatura ambiente (RT).	93
Tabla 3.6 Eliminación de acetaldehído en función de la concentración inicial y el diseño del monolito.	101
Tabla 4.1 Datos cuantitativos de los análisis de XPS en % atómico.	119
Tabla 6.1 Propiedades de los monolitos impresos con diferentes diámetros de filamento.	169

Lista de abreviaturas y nomenclaturas

3DP	3D Printing, Impresión 3D.
ABS	Acrylonitrile-Butadiene-Styrene, Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno.
AEMA	Agencia Europea de Medio Ambiente.
AM	Additive Manufacturing, fabricación aditiva.
BE	Binding Energy, energía de unión.
CAD	Computer assisted Design, diseño asistido por ordenador.
CB	Conduction band, Banda de conducción.
CEPE	Comisión Económica de las Naciones Unidas para Europa.
CFC	Compuestos de Cloro-Flúor-Carbono.
CLJP	Color Jet Printing, Impresión por chorro de color.
CLP	Controlador Lógico Programable.
COV	Compuestos Orgánicos Volátiles.
CVD	Chemical Vapour Deposition, deposición química de vapor.
DIW	Direct Ink Writing, escritura directa de tinta.
DLP	Digital Light Processing, Procesamiento Digital por luz.
DME	Dimetil éter.

Lista de abreviaturas y nomenclaturas

DMLS	Direct Metal Laser Sintering, sinterización de metal directa por láser.
DSSC	Dye Sensitized Solar Cells, célula solar sensibilizada con colorante.
EAP	Environmental Action Programme.
EBM	Electron Beam Melting, fusión por haz de electrones.
Eg	Energy gap, distancia energética entre la banda de valencia y la banda de conducción.
EPA	Environmental Protection Agency, Agencia de Protección del Medio Ambiente de Estados Unidos.
FDM	Fused Deposition Modeling, Modelado por deposición fundida..
FFF	Fused Filament Fabrication, fabricación por filamento fundido.
FTIR	Fourier Transformed Infra Red spectroscopy, espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier.
FWHM	Full Width at Half Maximum, Anchura a media altura.
HPA	Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos.
HVAC	Heating, Venting and Air Conditioning systems, Sistemas de calefacción, ventilación y aire acondicionado.
IR	Infrarrojo.
LED	Light Emiting Diode, Diodo emisor de luz.
LRTAP	Long-range Transboundary Air Pollution Convention, Convención de Contaminación atmosférica transfronteriza de largo alcance.
MB	Methylene blue, azul de metileno.
MJM	MultiJet Modeling, modelado por chorro múltiple.
MOF	Metallorganic Frameworks, marcos organometálicos.
NEC	National Emission Ceiling, Techos de emisiones nacionales.

NIR	Near Infra Red, Infrarrojos cercanos.
NOx	Óxidos de nitrógeno.
OMS	Organización Mundial de la Salud.
OTR	Oxidación Térmica Regenerativa.
P25	Nanopartículas de TiO ₂ comerciales, Evonik, Alemania
P90	Nanopartículas de TiO ₂ comerciales, Evonik, Alemania
PBIH	Powder Bed and Inker Head, Lecho en polvo y extrusor de tinta.
PCO	Photocatalytic oxidation, oxidación fotocatalítica.
PDMS	Polidimetil siloxano.
PLA	Polilactic acid, ácido poliláctico.
PLD	Pulsed Laser Deposition, Deposición por pulsos de láser.
PM 2.5	Índice de calidad del aire que mide las partículas en suspensión de tamaño menor a 2.5 micras.
PP	Plaster baser 3D Printing, Impresión 3D basada en el yeso.
PTFE	Politetrafluoroetileno.
PVD	Physical Vapour Deposition, Deposición Física de Vapor.
redox	Reducción-oxidación.
RhB	Rhodamine B, Rodamina B.
SEM	Scanning electron microscopy, Microscopía electrónica de barrido.
SHS	Selective Heat Sintering, sinterización selectiva por calor.
SLA	Stereolithography, Estereolitografía.
SLM	Selective Laser Melting, fusión selectiva por láser.
SLS	Selective Laser Sintering, sinterización selectiva por láser

Lista de abreviaturas y nomenclaturas

SO _x	Óxidos de azufre.
TCE	Tricloroetileno.
UE	Unión Europea.
UV	Ultravioleta.
VB	Valence Band, Banda de valencia.
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy, Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X.
XRD	X-ray diffraction, Difracción de rayos X.

1 Introducción

Durante las últimas décadas, la contaminación ambiental se ha convertido en uno de los mayores problemas de salud pública. Hasta el 95% de la población urbana de la Unión Europea respira aire que rebasa los límites de contaminación del aire que marca la Organización Mundial de la Salud (OMS), según el último informe (Air Quality in Europe, 2017 Report) de la Agencia Europea de Medio Ambiente (AEMA) analizando datos entre 2013 y 2015. [1]

Una de las principales conclusiones del estudio de la AEMA, es que los contaminantes más problemáticos para la salud de la población europea siguen siendo las partículas en suspensión (especialmente las más finas, de menos de 2.5 micras, PM 2.5), el dióxido de nitrógeno (NO₂) y el ozono troposférico (O₃).

La AEMA indica que hasta un 95% de la población vive en ciudades donde se superan los límites recomendados por la OMS para estos contaminantes. Por su parte, los límites legales (más laxos que las recomendaciones de la OMS) se rebasan para alguno de estos contaminantes en ciudades donde vive hasta un 30% de la población.

En el año 2014, las estimaciones de la Agencia elevan hasta 399000 las muertes prematuras por exposición a partículas finas PM 2.5, 75000 por exposición al NO₂ y 13600 por exposición al O₃. En España, las víctimas de la contaminación

se estima que han sido 23180 por partículas finas, 6740 por dióxido de nitrógeno y 1600 por ozono. Es decir, la contaminación, mata a tres veces más personas que el VIH, la tuberculosis y la malaria combinados, y 15 veces más que todas las guerras y otros tipos de violencia.

Philip Landrigan, decano de salud global en la Escuela de Medicina de Icahn en Mount Sinai, Nueva York, y el autor principal del informe recientemente publicado en *The Lancet* [2,3], sostiene que no solo la contaminación es más dañina para la salud humana mundial de lo que creíamos, sino que la justificación económica también está muy lejos de la realidad.

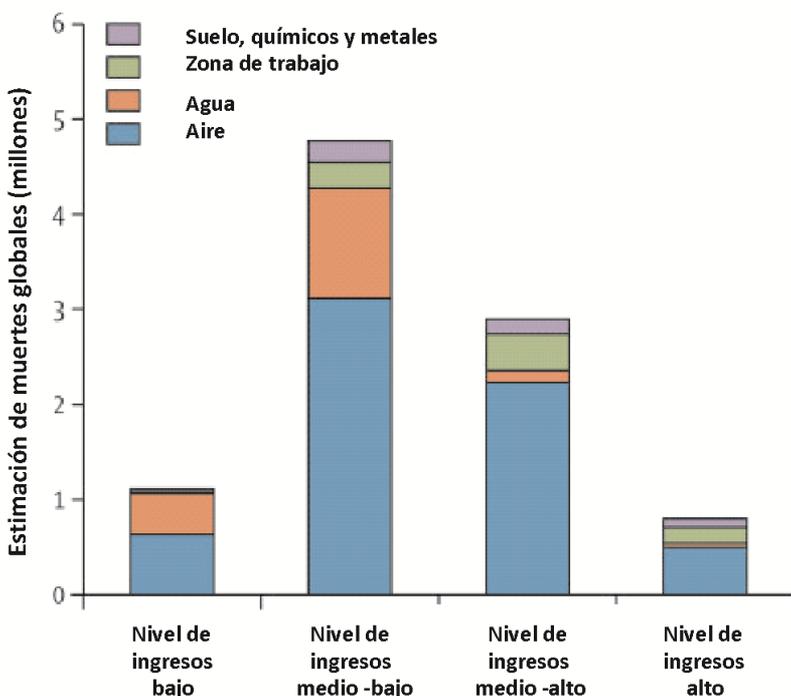


Figura 1.1 Estimación global de fallecidos, en función del medio contaminado causante y el desarrollo económico del país, extraída de Landrigan *et al.* [3].

Estudios previos han examinado las fuentes de contaminación y sus impactos sobre la salud de forma más individual, lo que ha llevado a una comprensión incompleta del problema. El estudio encontró que, en 2015, una de cada seis

muerres prematuras podría atribuirse directamente a la contaminación, y el 92 por ciento de esas muertes, las cuales suman más de 9 millones, se producen en países de ingresos bajos y medianos. Eso es alrededor del 16 por ciento de todas las muertes globales.

Además de la carga humanitaria obvia de esas muertes prematuras, también tienen un coste económico muy real. El estudio calculó el coste global de la contaminación en 4.6 billones de dólares por año, equivalente al 6.2 por ciento de la producción económica mundial.

Como se muestra en la figura 1.1, en todo el mundo, la contaminación del aire es, con mucho, el mayor contribuyente a las muertes prematuras. En los países en desarrollo, el agua contaminada es el segundo contribuyente más importante, seguido por la exposición en el lugar de trabajo, luego el suelo, los productos químicos y los metales.

La contaminación presente en el aire se compone de diferentes compuestos, los cuales difieren tanto en la actividad antropogénica de su origen, como en cuantía presente en el aire y sus efectos. Los compuestos principales son los gases de efecto invernadero (CO_2 y CH_4), la materia particulada, el monóxido de carbono, los óxidos de nitrógeno y azufre, los compuestos orgánicos volátiles (COV), el ozono troposférico, compuestos que disminuyen el ozono de la estratosfera (CFC, halones...) y los metales pesados.

Los contaminantes anteriormente descritos tienen diversos orígenes antropogénicos, siendo algunos de ellos común para los principales contaminantes presentes en el aire:

- La generación de energía eléctrica a partir de combustibles fósiles (carbón, petróleo, gas...) así como el tratamiento de residuos genera gran cantidad de dióxido de carbono, dióxido azufre, así como óxidos de nitrógeno entre otros.
- En la industria, por la quema de combustibles fósiles como el petróleo, carbón, diésel y gasolinas que son empleados en diferentes procesos industriales; la emisión de productos o desechos químicos.
- En el transporte se libera por la quema de combustibles; como el diésel o la gasolina. Entre los principales productos contaminantes se

encuentran: el monóxido de carbono, los óxidos de nitrógeno, los óxidos de azufre, el plomo, las partículas sólidas y el ozono.

- Entre las actividades comerciales, destacan los procesos de limpieza en seco donde se producen vapores de disolventes, así como los procesos de pintura. También cabe destacar la emisión de vapores provenientes de productos de limpieza en espacios públicos como centros sanitarios o restaurantes.
- Los hogares contribuyen a la contaminación a través del uso de combustibles fósiles o por la quema incompleta del gas para calentamiento y cocina, aerosoles que contienen clorofluorocarbonos que dañan la capa de ozono, uso de insecticidas y plaguicidas, vapores de disolventes provenientes de productos de limpieza y pinturas.

1.1 Medidas para la mejora de la calidad del aire

Como se muestra en la figura 1.2, la mayor parte de los contaminantes proviene de actividades relacionadas con la energía, tanto desde la producción de energía, como del aprovechamiento energético en el transporte o en los hogares.

Las principales naciones y regiones del mundo ya están tomando medidas para en primer lugar controlar, y posteriormente reducir la contaminación del aire. Pero dichas actuaciones se centran principalmente en la reducción de emisiones de CO₂ a fin de minimizar el cambio climático, principalmente actuando sobre la producción energética, las grandes industrias y el transporte.

Los vehículos cuentan con un equipamiento para la oxidación catalítica de los gases resultantes de la combustión, pero su eficacia es insuficiente. Mediante las restricciones al tráfico y políticas a favor de medios de transporte de emisiones bajas o nulas se trabaja en la reducción de los óxidos de nitrógeno. Al mismo tiempo se actuaría significativamente sobre las emisiones de partículas en suspensión y el monóxido de carbono.

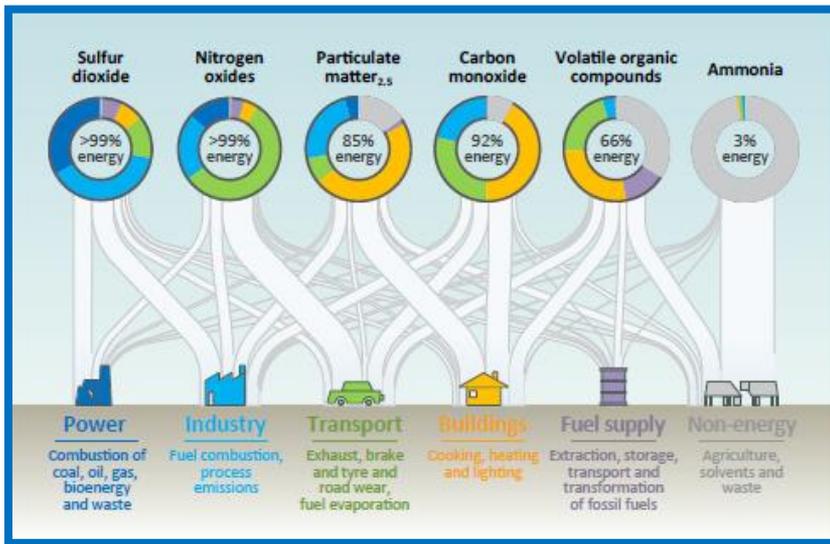


Figura 1.2 Distribución de los contaminantes en función de la fuente de origen, extraída de *World Energy Outlook - Special Report* de la Agencia Internacional de la Energía [4].

Para las fuentes para las cuales la tecnología no es suficiente para purificar, la tendencia es lograrlo mediante un cambio en las fuentes energéticas utilizadas, dejando a un lado las fuentes fósiles por las renovables, pudiendo llegar a eliminar en su mayor parte las emisiones de dióxido de azufre y CO₂.

Existe otra parte de contaminantes cuyo origen es más diverso, principalmente en los compuestos orgánicos volátiles, sobre los cuales también es necesario actuar a fin obtener una calidad del aire suficiente, pero debido a la gravedad de situación, las actuaciones se centran en el conjunto de contaminantes relacionados con la energía. Existen algunas regulaciones y el uso de algunos compuestos es prohibido, pero el progreso en este ámbito es lento e insuficiente.

Para la remediación de la contaminación del aire, existen diversas tecnologías. Las más extendidas son la absorción, la adsorción, los sistemas biológicos, la oxidación térmica regenerativa y la oxidación catalítica. Estos sistemas, debido a sus costes de instalación u operación, son limitados a aplicaciones estacionarias, donde la concentración de los contaminantes permite que las dimensiones de los

sistemas y sus costes sean razonables, como las plantas de generación de energías, el tratamiento de residuos o la industria.

En cambio, para las emisiones difusas, el volumen de aire a tratar hace inviable la aplicación de estas tecnologías. Los materiales fotocatalíticos, podrían ser el despegue de las tecnologías que eliminen la contaminación del aire ambiental, ya que su bajo coste y su funcionamiento bajo la radiación solar, lo convierten una alternativa.

1.2 Retos para el futuro

La gran mayoría de las políticas se centran en actuaciones sobre el ámbito energético, ya sea modificando las políticas nacionales para favorecer las inversiones en infraestructuras de energías renovables, o bien mediante restricciones a fin de limitar y, en consecuencia, causar un cambio de tendencia, como es en el caso de los medios de transporte.

Por un lado, dicha transformación energética es lenta principalmente debido a la existencia de grandes infraestructuras y redes de instalaciones que deben ser amortizadas, al mismo tiempo que la modificación tecnológica de todo ello tiene un coste y plazo inasumible. Por ello, se trata de incentivar el uso de tecnologías más limpias para que las tecnologías más contaminantes se vayan eliminando a medida que vayan quedando obsoletas.

Por otro lado, y relacionado con lo anterior, el conocimiento científico-tecnológico no es capaz de dar respuesta a los retos actuales, siendo incapaz de proporcionar una vía de producción energética limpia y barata, al mismo tiempo de escalable y de fácil implantación.

Por último, destacar la falta de actuación y desarrollo tecnológico para hacer frente a las emisiones de compuestos orgánicos volátiles. Estos, debido a su diversidad y emisión distribuida, son más complejos de tratar, pero la actuación sobre estos contaminantes no puede dejarse de lado.

Para la actuación sobre ambos retos, el cambio energético y la actuación sobre los COV, existe una técnica que, debido a su versatilidad y su potencial

capacidad, puede ser la respuesta, ya que puede utilizarse tanto la producción de energía como para la purificación del aire, la fotocatalísis.

La investigación sobre la fotocatalísis ha aumentado de forma considerable en la última década, en respuesta a la necesaria solución de los contaminantes atmosféricos, así como los residuos industriales de complejo tratamiento. Del mismo modo, la investigación de su aplicación sobre el hormigón sufre un importante aumento debido a que las mayores problemáticas con los contaminantes atmosféricos se concentran en las grandes urbes, en muchos casos, causantes de problemas respiratorios y alergias.

El estudio y optimización de las aplicaciones fotocatalíticas resultan cruciales debido a su capacidad de oxidación de los compuestos que generan esta problemática. Su capacidad de eliminación de monóxido y dióxido de nitrógeno, óxidos de azufre, así como los compuestos orgánicos volátiles está más que demostrada, y a pesar de que a día de hoy sigue habiendo problemas sin solucionar en su aplicación, podría dar solución a la problemática contaminación del aire en un plazo medio.

Las ciudades disponen de grandes superficies tanto en pavimentos como en fachadas, cuyo uso fotocatalítico podría llegar a solucionar o disminuir en gran medida el problema de la calidad del aire.

2 Estado del arte y objetivos

2.1 La fotocatalisis heterogénea

El descubrimiento de la fotocatalisis en 1972 sobre la producción de hidrógeno por división de agua atrajo intereses de investigación inmediata debido a las dos crisis del petróleo de 1973 y 1979.

En el estudio llevado a cabo por Fujishima y Honda [5], un electrodo de semiconductor TiO_2 se utilizó para facilitar evolución de hidrógeno bajo irradiaciones. Una vez se comienzan a emplearse partículas semiconductoras, siempre que los diferentes sitios de una partícula puedan funcionar como ánodos y cátodos, se comienzan a producir una gran cantidad de células fotoelectroquímicas [6]. El alcance de la fotocatalisis, basado en el mecanismo semiconductor, se amplió en gran medida, con un variedad de implicaciones prácticas, como fotooxidación/fotodegradación [7], reducción fotocatalítica de CO_2 [8], oxidación fotocatalítica en fase gaseosa [9], eliminación fotocatalítica de metales pesados [10] o la fotoinducción autolimpiante [11].

La fotocatalisis heterogénea puede llevarse a cabo en diversos medios: fase gaseosa, fases líquidas orgánicas puras o soluciones acuosas. Al igual que la catálisis heterogénea clásica, el proceso global se puede descomponer en cinco pasos independientes:

- 1- Transferencia de los reactivos en la fase fluida a la superficie

- 2- Adsorción de al menos uno de los reactivos
- 3- Reacción en la fase adsorbida
- 4- Desorción del producto(s)
- 5- Eliminación de los productos de la región de interfaz

La reacción fotocatalítica ocurre en la fase adsorbida (Paso Nº 3). La única diferencia con la catálisis convencional es el modo de activación del catalizador, en el cual la activación térmica es reemplazada por una activación fotónica. El modo de activación no se refiere a los pasos 1, 2, 4 y 5, aunque sí existen fotoadsorción y fotodesorción de reactivos, principalmente oxígeno.

Cuando un catalizador semiconductor ya sean óxidos (TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , CeO_2 , ...) o sulfuros (CdS , ZnS , ...) se ilumina con fotones cuya energía es igual o mayor que su gap de energía entre las bandas de valencia y conducción (E_g) ($h\nu \geq E_g$), hay absorción de estos fotones y creación de los pares electrón-hueco, que se disocian en fotoelectrones libres en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia. En la figura 2.1 se muestra el esquema del proceso de la fotocatalisis.

Simultáneamente, en presencia de una fase fluida (gas o líquido), ocurre una adsorción espontánea y de acuerdo con el potencial redox (o nivel de energía) de cada adsorbato, una transferencia de electrones avanza hacia moléculas aceptoras, mientras que los huecos positivos se transfieren a moléculas donantes (la transferencia del agujero corresponde a la cesión de un electrón por parte del donante al sólido).

Cada ion formado, posteriormente, reacciona para formar los productos intermedios y finales. Como consecuencia, la excitación fotónica del catalizador aparece como la etapa inicial de la activación de todo el sistema fotocatalítico. Desde allí, el fotón eficiente debe considerarse como un reactivo y el flujo de fotones como una fase de fluido especial, la "fase electromagnética" [12]. La

energía del fotón está adaptada a la absorción del catalizador, no a la de los reactivos.

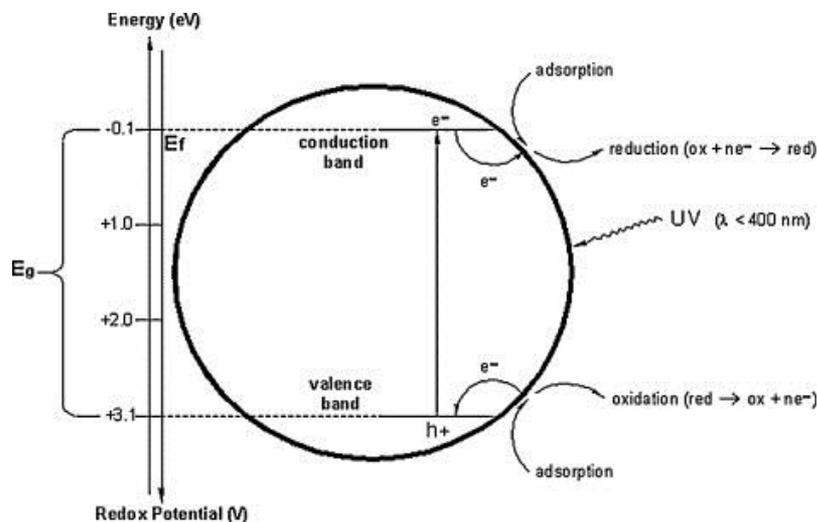


Figura 2.1 Esquema del proceso de la fotocatalisis, extraída de Dalrymple *et al.* [13].

Los extensos avances experimentales y teóricos en fotocatalisis, han permitido un mejor conocimiento de los fundamentos de la fotocatalisis, los cuales van desde la activación de la superficie, la producción de carga, las reacciones superficiales, a las aplicaciones [14–17]. En estudios anteriores, la mayoría de las reacciones fotocatalíticas eran conducido en semiconductores de banda ancha, como TiO_2 y ZnO .

Se cree que las restricciones de la fotocatalisis son ambas limitaciones termodinámicas y cinéticas. La naturaleza de un material fotocatalizador determina la absorción de fotones y la consiguiente producción de carga, recombinación y migración.

El paso inicial, la absorción de la luz, también rige la eficiencia de utilización de la energía solar, en la cual la luz ultravioleta (UV) que puede ser aprovechada por TiO_2 o ZnO solo representa menos del 4% de la energía del espectro solar [18,19]. Una vez que las cargas fotoinducidas se desplazan con éxito a la superficie, donde tienen lugar las reacciones fotocatalíticas, aún podrían experimentar

recombinación de superficie o quedar atrapadas por reactivos indeseables. Como tal, la eficacia de la fotocatalisis se ha mantenido en un nivel muy bajo.

Con más de cuatro décadas de desarrollo, la fotodegradación de contaminantes acuosos o gaseosos, y la producción de combustibles solares por fotocatalisis, ya sea por división de agua o conversión de CO_2 , han sido los temas más candentes en la fotocatalisis, pero la brecha entre la investigación y la aplicación práctica aún no está resuelta.

2.1.1 Fotocatalizadores

2.1.1.1 Semiconductores

Hay muchos semiconductores para la fotocatalisis heterogénea, como son el CdS, ZnS, SnO_2 , WO_3 , SiO_2 , ZrO_2 , ZnO, Nb_2O_3 , Fe_2O_3 , SrTiO_3 y TiO_2 . La capacidad fotocatalítica de cada uno está determinada por la brecha de banda respectiva, mientras que la eficiencia fotocatalítica se ve afectada por el tipo de cristal, tamaño de partícula, y las modificaciones de cristal. El dióxido de titanio, fue el primer tipo de material semiconductor estudiado debido a su borde de banda de valencia positivo que se oxida con el oxígeno del agua, y por lo cual, todavía hoy en día sigue siendo el más popular.

2.1.1.2 Dióxido de titanio

El dióxido de titanio tiene tres formas cristalinas mayoritarias: anatasa, rutilo y brookita. De los tres, la anatasa presenta las mayores eficiencias fotoactivas [20], pero con la combinación de fases anatasa/rutilo se han demostrado sinergias que mejoran el rendimiento. Sus excelentes propiedades fotocatalíticas, tales como la capacidad altamente oxidante, la fotogeneración de agujeros que producen radicales hidroxilo, así como electrones fotogenerados que producen superóxidos de dióxígeno, desempeñan un papel importante en las reacciones fotocatalíticas [21]. Características adicionales de TiO_2 que lo hacen ideal para aplicaciones fotocatalíticas heterogéneas son su estabilidad química, alta estabilidad en presencia de soluciones acuosas de electrolitos, superhidrofilia, el bajo costo relativo, y la disponibilidad comercial [22–24].

El mecanismo fotocatalítico, como se esquematiza en la figura 2.2, es iniciado por la absorción del fotón $h\nu_1$ con energía igual o mayor que la banda prohibida de TiO_2 (3-3.2 eV dependiendo de la fase) produciendo un par de electrón-hueco en la superficie de la nanopartícula de TiO_2 . Un electrón se promueve a la banda de conducción (CB) mientras que se forma un hueco positivo en la banda de valencia (VB). Los electrones y agujeros de estado excitado pueden recombinar y disipar la energía de entrada en forma de calor, quedar atrapados en estados superficiales metaestables o reaccionar con donantes de electrones y aceptores de electrones adsorbidos en la superficie del semiconductor o dentro de la doble capa eléctrica circundante de las partículas cargadas. Después de la reacción con el agua, estos agujeros pueden producir radicales hidroxilo con alto potencial de oxidación redox. Dependiendo de las condiciones exactas, los agujeros, los radicales OH^\cdot , O_2^\cdot , H_2O_2 y O_2 pueden desempeñar un papel importante en el mecanismo de reacción fotocatalítica [21,25].

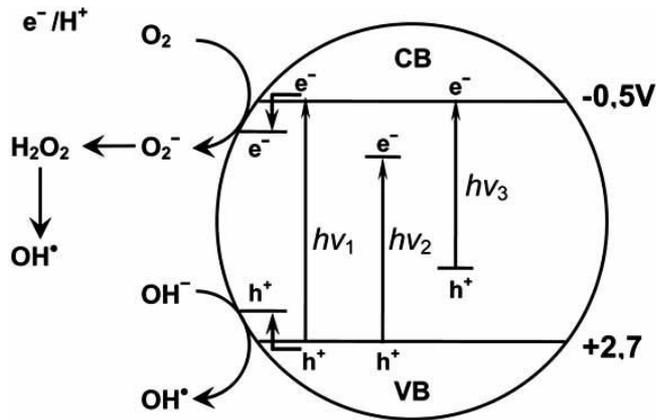


Figura 2.2 Esquema de energía entre banda de valencia y banda de conducción, extraída de [26].

La fotoactividad de la luz visible del TiO_2 dopado con metal se puede explicar por un nuevo nivel de energía producido en el espacio de banda de TiO_2 mediante la dispersión de nanopartículas metálicas en la matriz de TiO_2 . Como se muestra en la figura 2.2, el electrón se puede excitar desde el estado de defecto a la banda de conducción de TiO_2 mediante un fotón con energía igual a $h\nu_2$. El beneficio adicional del dopado con metales de transición es la captura mejorada de

electrones para inhibir la recombinación de electrodos durante la irradiación. La disminución de la recombinación de portadores de carga, da como resultado una fotoactividad potenciada.

Hay tres opiniones principales diferentes con respecto al mecanismo de modificación de TiO_2 dopado con no metales: el estrechamiento del espacio de banda; los niveles de energía de impureza; y las vacantes de oxígeno.

- Estrechamiento del espacio entre bandas: Asashi, *et al.* [27] encontraron híbridos de estado N 2p con estados O 2p en anatasa TiO_2 dopado con nitrógeno debido a que sus energías están muy cerca, y por lo tanto el espacio de banda de N- TiO_2 se estrecha y es capaz de absorber la luz visible.
- Nivel de energía de impureza: Irie, *et al.* [28] declaró que los sitios de oxígeno de TiO_2 sustituidos por el átomo de nitrógeno forman niveles de energía de impurezas aislados por encima de la banda de valencia. La irradiación con luz ultravioleta excita electrones tanto en el VB como en los niveles de energía de impurezas, pero la iluminación con luz visible solo excita electrones en las impurezas nivel de energía.
- Vacantes de oxígeno: Ihara, *et al.* [29] concluyeron que los sitios con deficiencia de oxígeno formados en los límites del grano son importantes para potenciar la actividad visible y el nitrógeno dopado en parte de los sitios con deficiencia de oxígeno es importante como un bloqueador para la reoxidación.

El mecanismo de modificación de anatasa dopada con no metales también fue analizado por Zhao *et al.* [30]. Investigaron N- TiO_2 y concluyeron que el TiO_2 dopado con nitrógeno sustitucional tiene estados aceptor poco profundos por encima del estado de valencia. Por el contrario, el TiO_2 dopado con nitrógeno intersticial tiene estados de impureza aislados en el medio de la banda prohibida. Estos niveles de energía de impurezas se hibridizan principalmente por estados N 2p y estados O 2p.

2.1.1.3 Dopaje Inorgánico

En la búsqueda de un mejor aprovechamiento de la luz solar para la fotocatalisis con TiO_2 , se han seguido diversas estrategias para aumentar la captación de los electrones (portadores mayoritarios) y disminuir la recombinación de los pares hueco-electrón. Entre las estrategias más importantes, se destacan: la optimización de la velocidad de la reacción redox para tener en cuenta que la captura de los electrones por los oxidantes suele ser intrínsecamente más lenta que la captura de los huecos por los reductores; la modificación de la estructura y composición del catalizador.

2.1.1.3.1 Nitrógeno

Wu *et al.* [31] fueron los primeros en informar el dopaje no metálico de TiO_2 , lo que subraya la importancia de la superposición efectiva entre los estados dopantes y los estados de la banda de TiO_2 . Calcularon el efecto de diferentes dopantes no metálicos sobre la estructura electrónica de TiO_2 , pero experimentalmente solo preparó películas delgadas de TiO_2 de fase mixta (rutilo/anatasa) dopada con nitrógeno. Inspirado por el trabajo de Wu y colaboradores, el nitrógeno es el más popular dopante no metálico, no solo para TiO_2 , sino para todo tipo de fotocatalizador de óxido semiconductor.

El TiO_2 dopado en nitrógeno puede prepararse por muchos métodos diferentes: por pulverización catódica, por implantación iónica, por deposición por láser pulsado (PLD), por deposición física de vapor (PVD), a partir de TiN , por métodos de hidrólisis o sol-gel, por métodos solvotermiales, por técnicas de microemulsión, por mecanoquímica, o por tratamiento térmico en urea o NH_3 .

2.1.1.3.2 Boro

El dopaje con boro fue reportado por primera vez por Zhao *et al.* [32], preparando TiO_2 dopado con B mediante la técnica sol-gel utilizando ácido bórico. El gap de energía cambió a 2.93 eV a través del dopado con boro, y se redujo aún más al realizar dopaje de Ni-B a 2.85 eV. Las mediciones de XPS confirmaron la existencia de enlaces B-O y Ti-B, y el triclorofenol se descompuso con éxito bajo iluminación con luz visible. El TiO_2 dopado con B y dopado con Ni-B mostró una actividad fotocatalítica mayor que el TiO_2 no dopado.

2.1.1.3.3 Carbono

El dopaje con carbono fue informado por Sakthivel *et al.* [33] por hidrólisis de TiCl_4 con hidróxido de tetrabutilamonio. Después de la calcinación, el TiO_2 preparado contenía carbono y exhibía un hombro de absorción significativo en el rango de luz visible. La oxidación fotocatalítica de diferentes compuestos gaseosos y líquidos, por ejemplo, el 4-clorofenol, tuvo lugar bajo irradiación con luz visible. Más recientemente, Etacheri *et al.* [34] prepararon fotocatalizador compuesto de anatasa dopada con carbono y brookita dopada con carbono a través de la síntesis asistida por microondas no hidrotermal. Los estados entre bandas C 2p se identificaron como dopaje de carbono reduciendo el espacio energético entre bandas (Eg) del compuesto de TiO_2 , y la actividad fotocatalítica aumentada de la luz visible compuesta se atribuyó a la transferencia electrónica efectiva de electrones fotogenerados en el CB de brookita al CB de anatasa.

2.1.1.3.4 Flúor

El TiO_2 dopado con flúor, en fases anatasa y brookita, fue reportado por primera vez por Yu *et al.* [35] por hidrólisis del tetraisopropóxido de titanio en una solución mixta de NH_4F y agua. Ahora se considera que el dopaje con flúor no causa ningún cambio en el borde de absorción del TiO_2 , pero es responsable de la generación de defectos de Ti^{3+} en TiO_2 . Por el contrario, el dopaje NH_4F estabiliza la fase de anatasa más activa en TiO_2 hasta altas temperaturas de calcinación, y asegura una alta cristalinidad para una mayor producción de portadores de carga fotoinducidos.

2.1.1.3.5 Iodo

Dopaje con iodo de TiO_2 fue informado por Hong *et al.* [36] por hidrólisis del titanato de tetrabutilo en presencia de HIO_3 . Los iones I^{5+} sustitucionales se identificaron como especies dopantes, y se logró la absorción de luz visible. Las muestras se usaron para la degradación fotocatalítica del fenol, mostrando actividad bajo irradiación con luz visible y actividades fuertemente mejoradas bajo irradiación con luz UV-vis.

2.1.1.3.6 Cloro

En comparación con el resto de compuestos inorgánicos utilizados para dopar el dióxido de titanio, el cloro es uno de los menos estudiados. Joung *et al.* [37] fueron los primeros en observar desplazamiento en la absorción de luz de titania preparada mediante sol-gel a partir de cloruro de titanio, etanol y ácido clorhídrico. Posteriormente, Li *et al.* [38] sintetizaron a través de la oxidación térmica en plasma de soluciones acuosas atomizadas de TiCl_3 , y obtuvieron nanopartículas de TiO_2 con un contenido de cloro un orden de magnitud mayor que el comercial P25 (Evonik, Alemania). Como consecuencia, la absorción presentaba un desplazamiento hacia longitudes de onda visibles y, por lo tanto, una menor energía entre bandas (band gap). El método basado en la interfaz blanda entre agua y cloroformo se utilizó para sintetizar racimos jerárquicos de rutilo TiO_2 esférico de nanobarras por Xu *et al.* [39]. La energía entre bandas se redujo a 2.99 eV con el uso del nuevo método. Más recientemente, Kui *et al.* [40] realizaron un estudio sistemático de la influencia del dopaje con cloro en TiO_2 sintetizados sonoquímicamente. La muestra de TiO_2 exhibieron una energía de banda decreciente a medida que el contenido de cloro se incrementaba, hasta llegar a 2.26 eV (549 nm) para la muestra de 4% de cloro. El estrechamiento del intervalo de banda resulta en un desplazamiento hacia el espectro visible. La actividad fotocatalítica aumentó a medida que la concentración de cloro aumentó de 0.5% a 1%. Más allá del 1%, sin embargo, la actividad fotocatalítica disminuyó al aumentar el contenido de cloro.

2.1.1.3.7 Bromo

Comparado con TiO_2 dopado con otros compuestos inorgánicos, el TiO_2 dopado con Br tiene una banda prohibida significativamente más estrecha. Sheng *et al.* [41] prepararon fotocatalizadores de TiO_2 co-dopados N-Br de luz visible con una banda estrecha (1.88 eV). Se logró una alta actividad fotocatalítica de luz visible debido al efecto sinérgico del N y Br dopados dentro de los fotocatalizadores.

Luo *et al.* [42] co-doparon con bromo y cloro a través de un método hidrotermal. El co-dopaje dio como resultado un desplazamiento hacia el rojo del borde de absorción y mejoró la actividad fotocatalítica para que el agua se divida en H_2 y O_2 bajo luz UV.

Aunque se habían aplicado muchos dopajes halógenos para expandir la región de fotoabsorción al rango de luz visible, existen pocas investigaciones sobre TiO₂ dopado con bromo debido a la dificultad de dopaje como consecuencia del gran tamaño del átomo de bromo.

2.1.1.3.8 Fósforo

El TiO₂ dopado con fósforo fue informado por primera vez por Yu *et al.* [43], Preparando TiO₂ mesoporoso no ordenado en un enfoque asistido por copolímero tribloque. Al agregar ácido ortofosfórico (H₃PO₄) a la mezcla de reacción, se introdujo P⁵⁺ en la red cristalina de TiO₂, formando estructuras de Ti-O-P. Aunque la estructura mesoporosa se estabilizó mediante el dopaje con fósforo, no se observó una absorción prolongada en el rango de luz visible. Lin *et al.* [44] informó del uso de anatasa dopada con fósforo de color amarillo y dorado, preparada mediante el método de sol-gel con ácido hipofosforoso. Se observó una cola de absorción en el rango de luz visible después del dopado con fósforo, y corroboró con la descomposición de 4-Clorofenil bajo irradiación con luz visible. Iwase *et al.* [45] prepararon anatasa dopada con aniones P³⁻ utilizando precursores de fosforo. Se observó un claro desplazamiento en la absorción después del dopaje con P³⁻, pero todavía se detectaron especies de PO₄ en la superficie del TiO₂ que surgieron los procesos de oxidación durante la síntesis. Sin embargo, las características de absorción de P-TiO₂ usando fosfuros son bastante diferentes a las de P-TiO₂ preparado a partir de H₃PO₄. Además, los cálculos del primer principio y las investigaciones XPS demostraron que el P³⁻ dopaje sustitutivo para el oxígeno del enrejado. La actividad fotocatalítica en la luz visible pura se encontró para la degradación de fenoles y la degradación del acetaldehído.

2.1.1.3.9 Azufre

El dopaje con azufre de TiO₂ se realizó por primera vez por Umebayashi *et al.* [46], después de que Asahi había predicho que el dopaje con azufre sería tan eficiente en el estrechamiento del band gap como el nitrógeno. Después de la oxidación de TiS₂ en aire, mostraron que el Eg de TiO₂ se redujo después del dopado con azufre, tras lo cual se observó un cambio claro en el espectro de absorción. Ohno *et al.* [47,48] incorporaron primero azufre como cationes S⁶⁺ o

S⁴⁺, obteniendo actividad de luz visible para la degradación de azul de metileno (MB) y la oxidación de propanol.

2.1.1.3.10 Co-dopaje inorgánico

Además del dopaje no metálico individual, una variedad de estrategias de dopaje no metálico se informó en la literatura para modificar la estructura electrónica del TiO₂. La combinación de posibles co-dopantes no metálicos incluye como por ejemplo B/C, B/F, B/F/S, B/N, C/F, C/N, C/N/S, C/S, F/N, F/P, F/S, I/N, N/P, N/S [26].

2.1.1.4 Dopaje Metales

La eficiencia de las reacciones fotocatalíticas se rige por la eficacia con la que los electrones y los agujeros se canalizan hacia las reacciones de oxidación y reducción antes de que tenga lugar la recombinación [25]. Por lo general, la actividad del dióxido de titanio en las reacciones fotocatalíticas es bastante baja debido a la recombinación de huecos y electrones [49]. Los científicos de materiales están continuamente buscando materiales más activos que puedan funcionar mejor en diversas condiciones. El aumento de la eficiencia de los procesos fotocatalíticos a base de dióxido de titanio es importante para la aplicación a escala industrial de esta técnica. Para mejorar la eficiencia de las reacciones fotocatalíticas, la vida útil de los electrones y los agujeros en las partículas de TiO₂ debe aumentarse antes de que tenga lugar la recombinación. Un enfoque que se ha aplicado para mejorar la actividad fotocatalítica del dióxido de titanio en reacciones de oxidación orgánica es el dopado con metales. Se han inspeccionado muchos iones metálicos como dopantes potenciales y se han estudiado las reacciones de degradación fotocatalíticas. Se han estudiado diferentes metales como la plata (Ag), el cobre (Cu), el cerio (Ce), el vanadio (V), el hierro (Fe), el cromo (Cr), el aluminio (Al), el níquel (Ni), el rutenio (Ru), el lantano (La), el rodio (Rh), el oro (Au), el platino (Pt), el litio (Li), el magnesio (Mg), el paladio (Pd), el estroncio (Sr) etc. para el dopaje de dióxido de titanio [50]. El dopaje es el proceso en el que el átomo invitado se incorpora a la estructura del material huésped. Al dopar, uno puede tener la ventaja de los sitios vacíos y los defectos presentes en la estructura atómica del material huésped. Modificar un material nunca significa el cambio completo en las

propiedades de la base, sino mejorar las propiedades del material para diversas aplicaciones. Se dice que el dopado de metal en el dióxido de titanio acelera tanto la eliminación de electrones de las partículas como su transferencia al oxígeno molecular [51]. De acuerdo con Gerischer *et al.* [52], la reducción de oxígeno a radicales superóxido se propone como el paso limitante en la oxidación fotocatalítica de compuestos orgánicos. En el dióxido de titanio no dopado, los electrones de superficie se someten a recombinación de electrones con velocidad rápida. En presencia de iones metálicos, la eficacia de las reacciones fotocatalíticas puede aumentarse mejorando la separación de los portadores de carga y la velocidad de reducción de oxígeno. El dopado de metales en el dióxido de titanio sirve para que los electrones se separen de la superficie del TiO_2 , impidiendo así que se recombinen con los huecos positivos de la banda de valencia. Los métodos de dopado de metales en dióxido de titanio, su naturaleza, el tamaño y la concentración de dopante, etc. son los principales factores que influyen en las características (tamaño de partícula, área de superficie, propiedad térmica, banda prohibida, etc.) y las propiedades fotocatalíticas del dióxido de titanio dopado.

En un trabajo sistemático realizado por Hoffman y colaboradores [25], se analizó el efecto del dopado de nanopartículas de TiO_2 con 21 metales. En este exhaustivo trabajo se logró mejorar en algunos casos la capacidad oxidativa y en otros la capacidad reductiva del TiO_2 . El dopado con Fe^{3+} , Mo^{5+} , Ru^{3+} , Os^{3+} , Re^{5+} , V^{4+} y Rh^{3+} a niveles entre 0,1 y 0,5% incrementó significativamente la fotorreactividad tanto para la oxidación como para la reducción; en cambio, el dopado con Co^{3+} y Al^{3+} provocó una disminución en la fotorreactividad. Se pudo correlacionar los efectos observados con la concentración relativa de portadores atrapados. Los autores postulan una compleja dependencia de la fotorreactividad con parámetros como la naturaleza, concentración y distribución del dopante. A pesar del incremento de las investigaciones basadas en semiconductores dopados, los estudios sobre aplicaciones se siguen realizando con TiO_2 no dopado por su menor coste.

En general, se infiere que el metal con una función de trabajo alta ayuda a mejorar el efecto de barrera de Schottky, que a su vez suprime la recombinación electrón-hueco. Por lo general, el metal, después de la deposición en la superficie

del semiconductor, muestra un movimiento del nivel de Fermi hacia una dirección más negativa, que es un factor clave para aumentar la barrera Schottky o la eficiencia de la transferencia de carga [53]. Después de la irradiación de luz seguida de la transferencia de electrón (de TiO_2 a Metal), el cambio de nivel de Fermi se vuelve más pronunciado para facilitar aún más transferencia de electrones. Como sabemos, el cambio en el nivel de fermi depende aún más de la función de trabajo de un metal. Por lo tanto, un metal con alta función de trabajo es más adecuado para la actividad fotocatalítica.

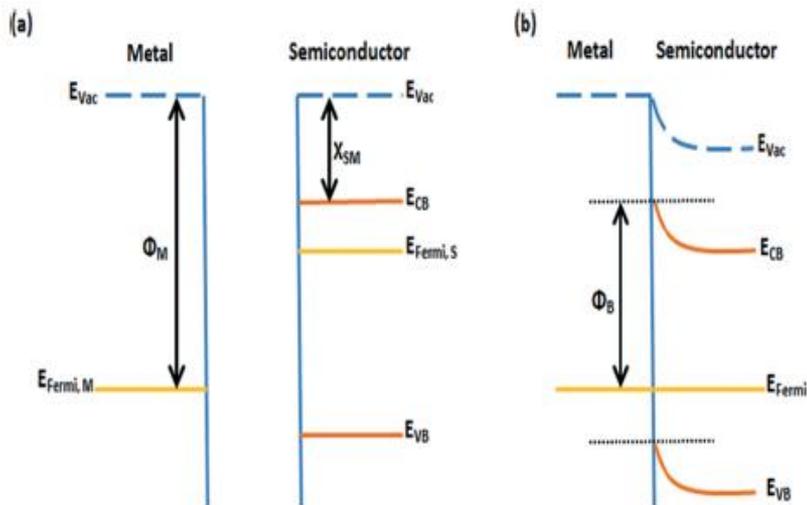


Figura 2.3 Formación de la barrera de Schottky entre un semiconductor y un metal a) previo al contacto b) posterior al contacto entre ambos, extraída de [53].

El metal que modifica el TiO_2 no forma parte del marco sólido, pero se encuentra en una fase separada en contacto interfacial con el TiO_2 semiconductor.

Para obtener materiales estables y duraderos, el metal utilizado en este enfoque debe ser químicamente inerte, especialmente para la (foto)oxidación. Por esta razón, los metales nobles son los más adecuados para este propósito. La actividad fotocatalítica del platino depositado en TiO_2 se ha estudiado más extensamente, sin embargo, el oro soportado en TiO_2 (Au/TiO_2) ha atraído una atención creciente en los últimos años. La razón de este interés en Au/TiO_2

proviene principalmente del campo de la oxidación catalítica heterogénea y de este campo el uso de Au/TiO₂ también se está expandiendo en la fotocatalisis [54].

2.1.1.5 Au/TiO₂

Haruta *et al.* [55] demostraron que las nanopartículas de oro pueden ser un catalizador extremadamente activo. Además, al cambiar el tamaño de las partículas, Haruta demostró que la actividad catalítica del oro deriva de las dimensiones nanométricas de las partículas metálicas y desaparece por completo de 20 nm.

Las nanopartículas de oro exhiben una banda de absorción en la región visible alrededor de 560 nm que es responsable de los diferentes colores visualmente observados en los coloides de oro [56]. De hecho, uno de los usos más antiguos de las nanopartículas de oro era como pigmento. Esta banda de absorción visible se denota como banda de plasmón superficial y surge de las oscilaciones colectivas de electrones de valencia confinados en una jaula de dimensiones nanométricas. La posición exacta y la forma de la banda de plasmón superficial depende de muchos factores, incluyendo la constante dieléctrica del medio, el tamaño de partícula, la forma de las partículas y la carga de la nanopartícula entre otros [57]. Cuando las nanopartículas de oro se soportan sobre óxidos de metal, y específicamente sobre TiO₂, el material desarrolla un color marrón púrpura debido a la banda de plasmón de superficie característica del oro. Este fenómeno no solo depende del tamaño de partícula, sino que también es influenciado por la temperatura ambiente y la constante dieléctrica. A alta temperatura, se observa una propiedad metálica y viceversa [58].

Estos estudios pioneros sobre la oxidación de CO a baja temperatura llevados a cabo por Haruta han desencadenado una intensa investigación en catálisis heterogénea tratando de explorar la actividad catalítica de las nanopartículas de oro para otras oxidaciones aerobias y reacciones orgánicas en general.

Particularmente, las nanopartículas de oro soportadas en P25-TiO₂ (producto comercial de la compañía Evonik, constituido por 80% de anatasa y 20% de rutilo)

han mostrado una excelente actividad catalítica para muchas reacciones incluyendo oxidación de CO [59] o la oxidación de anilina [60].

En la catálisis heterogénea y debido a la influencia de diferentes parámetros en la actividad catalítica, hay una gran cantidad de estudios que tratan sobre el procedimiento de preparación, la influencia de la carga de oro, la influencia del tamaño de partícula, la influencia del procedimiento de reducción de oro y cómo todos estos parámetros afectan la actividad catalítica del oro compatible con TiO_2 resultante. Debido al considerable interés en Au/TiO_2 como catalizador heterogéneo y también considerando que el TiO_2 , y particularmente el TiO_2 dopado con metales, son ampliamente utilizados como fotocatalizadores de luz visible, un movimiento lógico fue la confluencia de ambos campos, tratando de aplicar los conocimientos adquiridos en catálisis heterogénea en la preparación de muestras y propiedades en el campo de fotocatalisis.

Existen muchos ejemplos en donde la actividad catalítica del oro se correlaciona linealmente con el número de átomos de oro en la superficie externa [61]. La proporción del número externo frente al número total de átomos disminuye notablemente a medida que aumenta el tamaño de la partícula. También se puede suponer que parámetros como el tamaño de partícula, dispersión (porcentaje de superficie de soporte cubierta por oro) y carga (porcentaje de peso de oro en el material) también deberían jugar un papel importante en la actividad fotocatalítica. Todos estos parámetros dependen en gran medida del procedimiento de preparación. Sin embargo, no se han presentado estudios sistemáticos sobre la influencia de estos parámetros en la actividad fotocatalítica y serán relevantes para comprender la interacción entre las propiedades de las nanopartículas de oro y la actividad fotocatalítica.

Para controlar los parámetros fisicoquímicos, como el tamaño medio de partícula, la distribución del tamaño, la interacción con el soporte e incluso la carga, es muy importante desarrollar procedimientos de preparación eficientes. Después de un supuesto paralelismo entre la actividad catalítica y la fotocatalítica del oro soportado por titanio, es crucial determinar la preparación adecuada procedimientos para obtener los fotocatalizadores más activos.

2.1.1.5.1 Partículas preformadas

En catálisis heterogénea de oro soportado, Haruta ha determinado que el procedimiento de preparación determina fuertemente la actividad catalítica del material, particularmente para muestras de oro con soporte de TiO_2 consideradas aquí [62]. Una de las ventajas del oro sobre otros metales nobles es que existen diferentes procedimientos confiables para preparar suspensiones coloidales persistentes en agua y otros solventes. Por ejemplo, la reducción de AuCl_4 con citrato en fase acuosa (el método de Turkevich) [63] o el protocolo de dos fases que consiste en la reducción de AuCl_4 por NaBH_4 en agua y extracción en tolueno de las nanopartículas de oro por medio de un agente de transferencia de fase (el método Brust) [64] son métodos muy populares y convenientes para obtener nanopartículas de oro de aproximadamente 5 nm con una distribución de tamaño estrecha. Estos coloides de oro preformados pueden usarse posteriormente como precursores para la adsorción en una superficie sólida.

La metodología más simple consiste en adsorber nanopartículas de oro preformadas sobre la superficie sólida. Sin embargo, se ha observado con frecuencia que, en la etapa de adsorción, ya sea por el método húmedo o por el método de impregnación húmeda incipiente, las partículas coloidales preformadas experimentan coalescencia y aglomeración formando islas de oro con un tamaño de partícula muy superior a 50 nm. Para muchos propósitos en la catálisis, estas muestras son inactivas debido al pequeño porcentaje de oro superficial y/o la interacción débil con el soporte, razón por la cual se considera inadecuado, ya que da lugar a materiales con poca actividad catalítica.

2.1.1.5.2 Partículas preformadas encapsuladas

Bonmatí *et al.* [65] injertaron nanopartículas de oro y una variedad de nanopartículas de aleación de Au-Cu bien definidas con diferente composición en titanía a partir de nanopartículas preformadas encapsuladas por dodecanotioles. Los métodos de preparación de nanopartículas recubiertas por dodecanotioles fueron desarrollados por Brust *et al.* en el caso del oro y Kiely *et al.* en el caso de aleaciones.[64,66]

Después de la impregnación húmeda incipiente de nanopartículas preformadas sobre TiO_2 , se calcinó a 400°C durante 2 h ($2^\circ\text{C}/\text{min}$) para eliminar la cubierta orgánica y para asegurar un estrecho contacto entre las nanopartículas y el soporte de TiO_2 mientras se mantiene su carácter metálico, después de lo cual no se requirió más activación para el fotocatalizador. Esta temperatura se seleccionó después del estudio de Taboada *et al.* [67].

En contraste con los métodos de impregnación y precipitación, que son muy simples, pero normalmente sufren un control impreciso del tamaño de partícula y difícilmente pueden emplearse para preparar nanopartículas de aleación con una composición definida, el recubrimiento orgánico produce nanopartículas metálicas controladas por tamaño cuyo tamaño de partícula y composición se establecen antes de la deposición sobre el soporte de óxido de metal. Además, los problemas de coalescencia y aglomeración que derivan en actividades limitadas, se ven superadas mediante los recubrimientos de las nanopartículas ya que evita la aglomeración obteniendo distribuciones más homogéneas y limita el cambio del tamaño de las nanopartículas.

2.1.2 Fotocatálisis para la mejora de la calidad del aire

La partición del agua fotocatalítica (water splitting) se ha investigado extensamente en la década de 1970 debido a la crisis energética/petrolera, pero la fotocatálisis se dirigió hacia la degradación de contaminantes orgánicos en los años ochenta. De manera análoga a los extensos estudios sobre degradación de contaminantes acuosos, la eliminación de contaminantes gaseosos por foto-oxidación fue también desarrollándose.

2.1.2.1 Purificación del aire

2.1.2.1.1 Fotodegradación de COV

A principios de la década de 1970, Formenti *et al.* [68] informaron en primer lugar la fotocatálisis heterogénea en fase gaseosa para la oxidación parcial de parafinas. Stone *et al.* [69] investigaron sistemáticamente la fotoadsorción de oxígeno y la foto-oxidación catalítica de isopropanol en superficies de rutilo. Se

demonstró que el agua y el oxígeno pueden adsorberse químicamente en la superficie de TiO_2 y luego producir especies reactivas en la superficie.

Se ve que la adsorción superficial de oxígeno y agua puede producir radicales reactivos que se presentan en la fotodegradación en agua, lo que indica la capacidad de la fotooxidación catalítica para la eliminación de contaminantes orgánicos en el aire [70]. Las investigaciones sobre quimisorción y fotoquímica de H_2O , O_2 y CO_2 dieron cuenta de las ideas de la eliminación de compuestos orgánicos volátiles para la purificación del aire [71]. La creciente preocupación por el problema de salud causado por la contaminación del aire en interiores ha atraído significativamente la atención mundial para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles.

Se ha detectado una gran variedad de compuestos orgánicos volátiles (COV), incluidos las principales contribuciones de compuestos aromáticos, aldehídos y clorofluorocarbonos (CFCs), ya sea en aire exterior o interior. Para una mejor evaluación de las prestaciones de los fotocatalizadores o reactores, el formaldehído, el tricloroetileno (TCE), el tolueno y el benceno se han aplicado con frecuencia como compuestos orgánicos volátiles típicos en estudios de oxidación fotocatalítica.

2.1.2.1.2 Eliminación fotocatalítica de NO_x

Los óxidos de nitrógeno pueden ser emitidos tanto por procesos naturales como por actividades humanas. Por ejemplo, la actividad volcánica, el transporte de alta a baja atmósfera y algunos procesos de descomposición de materias orgánicas debido a la función de los microbios en un ecosistema y la energía solar pueden emitir NO_x . En las áreas metropolitanas, las emisiones de NO_x suelen empeorar debido a actividades humanas, como los procesos de combustión en unidades estacionarias y móviles, como vehículos.

Los NO_x más comunes incluyen NO y NO_2 . Las emisiones de NO_x han causado problemas ambientales y de salud, generación de ozono troposférico, lluvias ácidas, calentamiento global y enfermedades humanas relevantes para los sistemas respiratorio e inmunitario. Las estrategias para la eliminación de NO_x incluyen métodos primarios que se centran en el control de emisión, y los

métodos secundarios para convertir NO_x en N₂ (ruta de reducción) o HNO₃ (ruta de oxidación). Como un método secundario típico, la fotocatalisis heterogénea puede eliminar NO_x ya sea por proceso de fotooxidación o por fotorreducción [72].

La fotooxidación de NO_x consiste en convertir NO en HNO₃ a través de NO-HNO₂-NO₂-HNO₃ con la ayuda de la fotocatalisis. La fotorreducción de NO_x sigue otras rutas que principalmente aplican la capacidad de reducción de la fotocatalisis para formar N₂ a partir de la reducción de NO_x.

2.1.2.1.3 Eliminación de SO_x

Los óxidos de azufre gaseoso en la atmósfera ambiental se han establecido como uno de los contaminantes críticos debido a que pueden generar lluvias ácidas, daños a la vegetación y corrosión en los edificios. También son uno de los principales precursores que pueden formar partículas en el aire que causan la degradación de la visibilidad y el cambio de los patrones climáticos. La exposición a largo plazo al aire contaminado con SO_x puede inducir problemas respiratorios tales como la constricción de los bronquios y el asma endurecida. La fotofijación de SO₂ sobre películas delgadas de TiO₂ de anatasa se llevó a cabo por Topalian *et al.* [73], y encontraron que el SO₂ adsorbido se puede fotooxidar a especies superficiales de sulfuro y sulfato facilitadas por la formación de especies reactivas de oxígeno.

2.1.2.1.4 Eliminación fotocatalítica de CO y ozono

El monóxido de carbono, CO, es un contaminante del aire tóxico en entornos de vida segura. Por lo general, se origina a partir de la oxidación parcial (combustión) de COV (compuestos orgánicos volátiles), y puede ser fatal debido a la ocupación de oxígeno en la sangre. En general, la oxidación de CO a CO₂ es el último paso de la mayoría de las reacciones de degradación/oxidación de los COV. Linsebigler *et al.* [74] llevaron a cabo un estudio sobre la fotooxidación de CO en TiO₂ y concluyó que el oxígeno molecular adsorbido activo es importante para la oxidación, mientras que el oxígeno de la red cristalina de TiO₂ no participa en las reacciones. Una vez que el agua superficial o los radicales hidroxilos están implicados, se pueden formar grupos carbonato.

El ozono, un gas de color azul con un olor acre, aparece naturalmente en una capa entre 10000 y 45000 metros sobre la superficie de la tierra y juega un papel beneficioso en la atmósfera que absorbe los rayos UV para proteger de la extrema exposición a los rayos UV de la Tierra.

Sin embargo, puede convertirse en un contaminante peligroso en el ambiente de superficie. Tiene un alto poder oxidante y varía según la ubicación, la estación y los patrones climáticos. Una vez que la concentración es superior a 0.214 mg/m^3 , puede ser tóxica y peligrosa para la salud humana, causando dolores de cabeza, dolor en el pecho e irritación de los ojos, la nariz y la garganta [75]. Con la formación de radicales reactivos, la fotocatálisis se puede utilizar para la descomposición de ozono [76].

2.1.2.1.5 Desodorización y desinfección

La eliminación del olor es una de las tareas importantes de la purificación del aire. El olor puede ser causado por la presencia de H_2S , compuestos que contienen azufre y algunas bacterias. El mecanismo de eliminación de compuestos orgánicos olorosos que contienen azufre es similar al de los COV, mientras que el mecanismo de desactivación fotocatalítica de las bacterias olorosas se basa en el ataque químico de los radicales a la membrana exterior de las células. En esta sección discutimos la eliminación fotocatalítica de H_2S por dos rutas, por descomposición para producir hidrógeno y por oxidación.

Ya en 1985, se informó que las partículas de dióxido de titanio cargadas de platino esterilizaron algunas células microbianas, como la *Escherichia Coli*, bajo lámpara de haluro metálico o irradiación con lámpara de xenón durante 120 minutos. Durante las siguientes décadas, los estudios se ampliaron a otros virus, bacterias, hongos, algas y células cancerosas, los cuales se descompusieron por completo a CO_2 , H_2O y aniones inorgánicos inofensivos bajo irradiación UV.

Los fotocatalizadores de TiO_2 se han agregado a pinturas, cementos, ventanas, azulejos u otros productos de construcción por sus propiedades esterilizantes y antiincrustantes. Las nanopartículas de TiO_2 pueden destruir diversas especies orgánicas directamente bajo irradiación de luz y se han empleado para matar gérmenes en quirófanos.

2.1.2.2 Producción energética

Siendo la producción energética a partir de fuentes fósiles una de las principales fuentes de la contaminación del aire, tanto localizada como distribuida, la producción energética mediante métodos limpios, repercutirá directamente en la disminución de la contaminación del aire ya la mejora de la calidad de esta.

Los principales compuestos producibles a partir de la fotocatalisis con aplicaciones energéticas son el hidrógeno y los hidrocarburos ligeros.

2.1.2.2.1 Producción de hidrógeno

Sobre la división de agua por cristales fotocatalíticos de TiO_2 se informó por primera vez en 1972 [5]. Más tarde, la división del agua se ha estudiado intensamente con nanopartículas de TiO_2 como catalizadores catódicos desde la década de 1980. En la demostración de fotólisis, se conectó un electrodo semiconductor de TiO_2 de tipo n a un contraelectrodo negro de platino a través de una carga eléctrica, y se expuso a una luz cercana a los rayos UV. Cuando la superficie del electrodo de TiO_2 se irradió con luz que constaba de longitudes de onda más cortas que 415 nm, fluyó una fotocorriente desde el contraelectrodo de platino al electrodo de TiO_2 a través del circuito externo. La dirección de la corriente reveló que se produjo una reacción de oxidación en el electrodo de TiO_2 y una reacción de reducción en el electrodo de platino. La investigación demostró que el agua se puede descomponer en superficies de TiO_2 , utilizando luz UV-Visible, en oxígeno e hidrógeno, sin un voltaje externo.

Además de las películas porosas de TiO_2 y los monocristales, se desarrollaron nanopartículas de TiO_2 libres para generar hidrógeno. Las nanopartículas de TiO_2 generalmente se depositaron junto con nanopartículas de platino para formar microsistemas fotocatalíticos individuales. Los electrones (e^-) y los agujeros (h^+) generados por la fotoexcitación migraron a las superficies de los microsistemas fotocatalíticos de TiO_2 sin recombinación, dividiendo las moléculas de agua que se adsorbieron en las superficies de TiO_2 en oxígeno gaseoso e hidrógeno.

La fotocatalisis de TiO_2 ha atraído mucha atención como un método prometedor para producir hidrógeno [77–79]. Sin embargo, a pesar de que la eficiencia de la reacción fotocatalítica es muy alta (30%) [21], el TiO_2 solo puede absorber la

radiación UV electromagnética en todo el espectro solar, que es solo alrededor del 3-4% de la energía solar total. Por lo tanto, desde el punto de vista de la energía solar para de producción de H_2 , la fotocatalisis por TiO_2 no es muy atractiva. Con el desarrollo de la nanoingeniería de banda prohibida, el espacio de banda de TiO_2 se ha ajustado mediante el dopaje, ya sea para para absorber la luz visible y se espera una mayor utilidad de energía solar o para mejorar la conductividad y la separación del electrón-hueco disminuyendo la recombinación.

Haruta y colaboradores [80] también informaron un estudio sobre la producción de H_2 fotoestimulada a partir de soluciones de etanol en agua por Au/TiO_2 . Uno de los sistemas clásicos de división del agua fotocatalítica utiliza TiO_2 como semiconductor y nanopartículas de platino como centros catalíticos para favorecer la evolución del hidrógeno. Este sistema se ha estudiado a fondo durante muchos años y los resultados se han explicado suponiendo una excitación de luz directa de TiO_2 . De hecho, la evolución del hidrógeno en el sistema Pt/TiO_2 requiere irradiación con luz de energía más corta que el inicio de la banda de absorción de TiO_2 . Teniendo en cuenta la similitud entre los metales de platino y oro, así como el costo relativo y la disponibilidad de ambos metales nobles, fue de interés comparar la eficacia de Au/TiO_2 con respecto a la de Pt/TiO_2 en las mismas condiciones. Se concluyó que las muestras de oro son ligeramente menos eficientes que las de platino, aunque esta sea de poca importancia en comparación con los costos relativos de metal.

También se observó que la actividad fotocatalítica de Au/TiO_2 depende en gran medida de la carga de oro, siendo los valores óptimos entre 1 y 2% en peso de oro.

Un hecho general sobre la generación de hidrógeno fotocatalítico es la disminución gradual de la velocidad de producción a medida que aumenta el tiempo de iluminación. Esto ha sido atribuido a la intoxicación de los productos de oxidación formados por etanol en el agujero que bloquea la actividad. De hecho, la caracterización del producto ha establecido la formación de ácido acético entre otros subproductos derivados de la oxidación del etanol y se sabe que los ácidos carboxílicos son venenos fuertes para muchas reacciones catalizadas por el oro, como la oxidación del alcohol.

Sin embargo, en el trabajo de Haruta *et al.* [80] sobre la producción de hidrógeno fotoasistido por Au/TiO₂, se usó luz UV en el rango de 266-342 nm como fuente de excitación, haciendo hincapié en la diferente actividad del oro frente al platino como catalizador para el hidrógeno evolución del gas. En aquel momento, la actividad fotocatalítica de la luz visible de Au/TiO₂ permaneció inexplorada, pero recientemente, Silva *et al.* [81] realizaron un estudio análogo que compara la actividad fotocatalítica de TiO₂ y Au/TiO₂ para la generación de hidrógeno bajo irradiación con luz visible.

El uso de compuestos sacrificiales como donantes/aceptores de electrones tiene el inconveniente de generar subproductos en la solución que a largo plazo pueden actuar como venenos del fotocatalizador. Por esta razón, la información más importante sobre la actividad fotocatalítica debe tomarse en tiempos de irradiación cortos cuando la muestra de fotocatalizador nuevo está presente.

La desaceleración de la producción de hidrógeno a lo largo del tiempo se atribuyó al agotamiento del donador de electrones de sacrificio en la solución. Es interesante observar que, si bien la generación de H₂ requiere electrones con baja energía de reducción, la evolución del oxígeno necesita agujeros con un alto potencial de oxidación (superior a 1.23 V). En este sentido, es sorprendente que, con el oro presente en el sistema, tales sitios de oxidación altos aún podrían ser posibles. Se propuso que pequeñas nanopartículas de oro que actúan como semiconductores deben ser un requisito previo necesario para tener agujeros con la capacidad de oxidación requerida. En este contexto, es conveniente observar que la energía de los orificios de banda de valencia en TiO₂ (3.2 eV) es demasiado alta como la necesaria para el proceso. En otras palabras, los sitios de oxidación mucho más suaves proporcionados por nanopartículas de oro semiconductoras podrían aún ser capaces de efectuar la oxidación del agua, aunque presumiblemente con mucho menos sobrepotencial que el que ocurre en ausencia de oro. Todos los datos disponibles sobre la actividad de luz visible de Au/TiO₂ sugieren absorción de luz por nanopartículas de Au que iniciarán el proceso fotocatalítico.

Teniendo en cuenta la gran importancia que están adquiriendo los recursos energéticos renovables, especialmente los basados en la luz solar, y la eficiencia de estos materiales Au/TiO₂ para la generación de hidrógeno de luz visible, se

puede prever la aplicabilidad de estos fotocatalizadores a medida que vayan siendo mejorados.

2.1.2.2.2 Producción de hidrocarburos ligeros

Paralelamente a la tecnología del hidrógeno, una posibilidad que podría representar al menos una situación intermedia entre el escenario actual basado en el consumo masivo de combustibles fósiles y el futuro uso del hidrógeno como vector energético, sería los combustibles solares basados en la reducción de CO_2 .

Las grandes cantidades de emisiones de CO_2 antropogénicas asociadas con el aumento del consumo de combustibles fósiles han provocado el calentamiento global y una crisis energética. Se cree que la reducción fotocatalítica del CO_2 en combustibles solares. Si bien la reducción de agua solo proporciona hidrógeno, hay una serie de productos que se pueden formar a partir de la reducción de CO_2 . La lista incluye compuestos oxigenados de que contengan uno o dos átomos de carbono, tales como ácido oxálico, ácido fórmico, formaldehído, metanol y CO . Además de estos compuestos, también se pueden obtener hidrocarburos saturados e insaturados de metano y otros compuestos de entre 2 y 4 átomos de carbono. De estos productos potenciales, el que sería más valioso como combustible de transporte es el metanol, considerando el alto contenido de energía de este alcohol, la conveniencia de usar un compuesto líquido con un punto de ebullición relativamente alto y el hecho de que el metanol puede incluso combinarse como un aditivo de combustibles fósiles utilizados en motores automotrices estándar.

Además de la recolección de luz y la separación de carga, la adsorción / activación y reducción de CO_2 en la superficie de catalizadores heterogéneos sigue siendo un desafío científicamente crítico, que limita en gran medida la eficacia de fotoconversión global y la selectividad de la reducción de CO_2 .

Los primeros trabajos sobre la generación fotocatalítica de hidrocarburos ligeros fue a partir de compuestos orgánicos en fase líquida, los cuales se publicaron en la década de 1970 por Kraeutler y Bard [82–84]. Estos autores describieron una descarboxilación fotocatalítica de ácido acético bajo luz ultravioleta en presencia

de fotocatalizador de Pt/TiO₂. La reacción en la que se desarrollaron CH₄ y CO₂ como los productos se denominó la reacción "foto Kolbe". Unos años más tarde, Sakata *et al.* [85] informaron la formación de metano y etano durante la fotodescomposición de ácidos acético y propiónico en presencia de TiO₂ solo y modificado con Pt.

En la última década, la reacción de fase gas ha ido ganando popularidad [86–88], gracias a una mezcla de reactantes más fácil, lo que permite ajustar la relación CO₂/H₂O y también realizar esta reacción en exceso de CO₂, potenciando de este modo la adsorción de dióxido de carbono en la superficie catalítica., Tahir *et al.* [89] mostraron que la relación de reactivos de productividad y la selectividad del producto al metano se maximiza para una relación de 1,5 CO₂/H₂O, el cual está por encima del valor estequiométrico de 0,5.

Dejando a un lado la adsorción de dióxido de carbono, el aprovechamiento de la luz debe considerarse cuidadosamente debido al menor índice de refracción de los gases en comparación con el agua (1.000464 para el CO₂, 1.34795 y 1.000256 para agua líquida y vapor, respectivamente, a 20°C, longitud de onda de 361 nm). Se ha presentado una variedad de geometrías para fotorreactores, destinadas a maximizar la fotoactivación del catalizador.

En general, la entrada de energía está representada por la luz UV y la irradiancia, la entrada de energía, generalmente está en el rango de 1000-3000 W/m², que es extremadamente más alta que la fracción de luz UV en la luz solar. Muy pocos artículos informan los resultados de pruebas realizadas con menor irradiancias: por ejemplo, Tahir *et al.* [90] publicaron resultados a 200 W/m² en las condiciones de la fase de vapor. Los resultados satisfactorios en condiciones de baja irradiancia son un paso importante hacia el uso de la fuente de luz más sostenible y económica, es decir, la luz solar.

2.1.3 Fotorreactores

El uso de la luz, ya sea artificial o solar, puede utilizarse para llevar a cabo reacciones químicas y hacer que el proceso sea más sostenible por dos razones:

- La selectividad del proceso para los productos requeridos puede aumentar drásticamente (por ejemplo, debido a una química diferente, o a una temperatura de proceso baja / ambiental).
- El consumo de energía en el proceso puede disminuir drásticamente (por ejemplo, debido al procesamiento a baja temperatura o al uso de luz solar).

Se pueden encontrar ejemplos de fotocatalisis en muchas disciplinas, desde la producción directa de H_2 a partir del agua, la síntesis orgánica selectiva, el tratamiento de aguas, la limpieza del aire, incluso la desinfección. Además, cada año se publican cientos de artículos de investigación que informan sobre los resultados prometedores de los procesos fotocatalíticos. Sin embargo, las aplicaciones industriales siguen siendo limitadas hasta la fecha. La falta actual de aplicaciones industriales se debe principalmente a dos motivos:

- La baja eficiencia fotocatalítica, y relacionado con eso, la falta de acuerdo sobre cómo cuantificar esta eficiencia, en particular con respecto a la configuración del fotorreactor.
- La ausencia de ejemplos en los que la configuración de la fotocatalisis de laboratorio se haya ampliado con éxito hasta una escala industrialmente relevante.

Los factores esenciales que están limitando la ampliación de los fotorreactores son la iluminación ineficiente, limitación en el contacto entre catalizador y reactivo, y limitaciones de fabricación.

Las reacciones fotocatalíticas heterogéneas pueden llevarse a cabo en un reactor de tipo lecho fluidizado, donde las partículas de catalizador se suspenden en una corriente o en un reactor de tipo inmovilizado donde las partículas de catalizador se inmovilizan en la superficie de sustratos inertes de diversos tipos y configuraciones.

Uno de los parámetros más importantes en la consideración de diseño para los reactores fotocatalíticos es la intensidad de la luz y la forma en que se diseñará el reactor para acomodar varias fuentes de luz, los cuales dependen en gran

medida de la tipología del reactor. Estos pueden agruparse en función de organización o no del catalizador.

2.1.3.1 Catalizadores no estructurados

Los catalizadores no estructurados, consisten en partículas de varias formas organizadas con aleatoriedad. Ejemplo de ello son los reactores de lecho fijo o lecho compactado. En el caso de fotorreactores, su diseño limita la iluminación, razón por la cual no se puede utilizar un gran espesor de catalizador. Además, este tipo de reactores sufren problemas de condiciones irregulares, acanalamiento del lecho y pérdidas de presión entre otros.

En el caso de los reactores de lecho fluidizado, el catalizador es movilizado por una corriente. Este tipo de reactores no permiten el uso de partículas pequeñas y, además, debido a la movilidad del catalizador, la intensidad de la luz recibida por el catalizador no es estable.

2.1.3.2 Catalizadores estructurados

Los reactores con catalizadores estructurados consisten en la fijación del catalizador sobre una estructura organizada. La conversión química en reactores microestructurados tiene lugar dentro de un gran número de canales de flujo paralelos. Al menos una dimensión de estos canales es más pequeña que 1 mm, pero raramente es más pequeña que 100 μm . Bajo ciertas condiciones, las pequeñas dimensiones de los canales de flujo en los reactores microestructurados permiten la intensificación de los procesos existentes y el desarrollo de nuevos procesos. Se pueden identificar tres efectos de escala de ingeniería de procesos básicos, "efectos micro", que conducen a la intensificación del proceso:

- El transporte de calor se incrementará en la dirección de las dimensiones más pequeñas. Esto conduce a que la capacidad específica de transferencia de calor del reactor sea varios ordenes de magnitud mayor que en los reactores convencionales. En un caso ideal, las reacciones exotérmicas o endotérmicas fuertes pueden operarse de forma isotérmica y las explosiones de calor pueden evitarse en el caso de reacciones exotérmicas fuertes.

- El transporte de masa se incrementará en la dirección de las dimensiones más pequeñas. Esto conduce a una mayor eficiencia de mezcla en comparación con los reactores convencionales. En un caso ideal, las reacciones químicas se pueden realizar con la mezcla molecular completa de los reactivos.
- Se pueden lograr capas límite específicas que son varias magnitudes más grandes que en los reactores convencionales debido a las pequeñas dimensiones de los perfiles de los canales. Esto es válido para la superficie específica de la pared, así como para la interfaz específica de dos fases fluidas no mezclables. Se pueden evitar las explosiones en cadena o aumentar las velocidades de las reacciones de fluido / fluido.

2.1.3.2.1 Láminas

Los catalizadores soportados sobre láminas son de fácil fabricación, su integración en los fotorreactores es sencilla y no presentan dificultades para una correcta iluminación. Pero debido a su estructura simple, parte de los reactivos no transcurre cerca del catalizador, presentando limitaciones en la transferencia de masa.

2.1.3.2.2 Espumas

Las espumas presentan una estructura porosa interconectada de gran aleatoriedad y de alta tortuosidad, lo que mejora la transferencia de masa respecto a estructuras organizadas. Pero la aleatoriedad y la tortuosidad, favorables para la transferencia de masa, resultan ser un obstáculo para la irradiación del fotocatalizador, lo cual lo limita a pequeños espesores.

2.1.3.2.3 Monolitos

Los monolitos, inicialmente desarrollados para los convertidores de automóviles, se han extendido a diversas aplicaciones en procesos químicos y bioquímicos, en la producción masiva de productos, en productos químicos especializados, y de

forma muy especial en procesos de depuración de gases residuales o de combustión en la producción química y procesos de generación de energía.

Cuando los caudales de las corrientes a tratar son elevados, las estructuras tipo monolito, con multitud de canales paralelos presentan menor pérdida de carga de paso que los lechos catalíticos industriales. El material más empleado ha sido la cordierita, especialmente por su elevada resistencia mecánica, así como los metálicos. Sin embargo, carecen de propiedades catalíticas, por lo que es necesario incorporarle sobre sus paredes materiales con alto superficies específica y elementos, generalmente metales, con propiedades catalíticas.

Su estructura compleja, formada por finos canales en paralelo, permite obtener una buena transferencia de masa con poca pérdida de presión. Aplicados a fotocatalisis, la iluminación del interior de los canales por fuentes luz externas depende de la anchura de los canales, lo cual es desfavorable para la transferencia de masa. Por ello, su iluminación debe realizarse mediante fibra óptica, caso en el que la irradiación de luz también va disminuyendo a lo largo de la fibra óptica, pero en menor medida que las fuentes externas y sin afectar a la transferencia de masa.

2.1.3.2.4 Microcanales

Los reactores de microcanales consisten en reactores planos los cuales incorporan canales de dimensiones inferiores al milímetro a lo largo de su dimensión principal. Al igual que las mallas y membranas, su iluminación externa es sencilla y cuentan con una buena transferencia de masa por la reducida dimensión de los canales, pero se diferencian en que se sacrifica el número de canales por su longitud. Los volúmenes que pueden tratar son menores pero el tiempo de contacto entre los reactivos y el catalizador son mayores.

2.1.3.2.5 Mallas y membranas

Las membranas y mallas consisten en estructuras bidimensionales, porosas o reticuladas, permitiendo el flujo a través de su dimensión más pequeña. Dadas su estructura planar y pequeño espesor, la iluminación del catalizador resulta sencillo y al pasar los reactivos por sus poros o canales, estos se encuentran cerca del catalizador, obteniendo así muy buena transferencia de masa. Por otra

parte, debido a su pequeño espesor por definición, los tiempos de contacto son reducidos, limitando los procesos catalíticos,

2.1.4 Aplicaciones

Por su capacidad de descomposición los productos tóxicos y contaminantes a productos no peligrosos, son múltiples las aplicaciones que actualmente están siendo desarrolladas o ya aplicadas.

A pesar de tratarse de un proceso sostenible, respetuoso y beneficioso para el medio ambiente y su aplicabilidad es extensa, es necesario continuar con el desarrollo para llegar a materializarlo de forma competitiva. Para ello, la fotocatalisis, esta tiene que ser tanto técnica como económicamente competitiva con las tecnologías ya existentes, por ejemplo, producción de hidrógeno a partir de reformado de hidrocarburos, conversión de CO₂ por reformado en seco y síntesis química, tratamientos por adsorción, tratamientos biológicos o procesos de oxidación térmica o catalítica.

A pesar de tener otros usos, a continuación, se exponen las aplicaciones relacionadas con la purificación de aire y la producción energética, como soluciones para contaminación del aire y alternativas para la principal fuente de contaminación, los combustibles fósiles.

2.1.4.1 Purificación de aire

El número de publicaciones sobre fotocatalisis en fase gaseosa es considerablemente menor que el correspondiente a estudios en fase acuosa, pero está creciendo rápidamente debido a sus aplicaciones potenciales: problemas de contaminación en atmósferas exteriores (contaminación ambiental), en interiores (síndrome del edificio enfermo), en interiores con alta carga infecciosa, efluentes concentrados de la industria o para tratar olores en instalaciones de tratamiento de residuos.

2.1.4.1.1 Efluentes industriales

Las plantas de tratamiento de lodos y de aguas residuales urbanas y/o industriales, emiten olores que causan serias molestias a las personas residentes

en las cercanías. Los olores son causados por bajas concentraciones de compuestos que contienen azufre, tales como mercaptanos, sulfuros orgánicos, disulfuros y ácido sulfhídrico y compuestos nitrogenados como aminas y piridinas.

Los límites olfativos de muchos compuestos causantes de mal olor están en el rango de las partes por billón (ppb), lo que plantea requisitos severos para una desodorización fotocatalítica efectiva.

Para controlar los efluentes industriales, así como los olores, existen varias tecnologías convencionales bien establecidas que incluyen la adsorción por carbón activado, la biofiltración, la oxidación térmica y la prevención en la formación de estos compuestos. Cada una de estas técnicas tiene una serie de ventajas y desventajas y diferentes costes de aplicación.

La fotocatalisis parece no ser una técnica adecuada para el tratamiento de efluentes gaseosos concentrados, como son la mayoría de los gases de emisión industrial. El catalizador tiende a quedar rápidamente saturado, si no pasivado, y su rendimiento es bajo. Pichat *et al.* [91], en una extrapolación presumiblemente sobredimensionada, calculan que se requieren lámparas de UV con una potencia eléctrica de 10 KW para eliminar un contaminante presente en un efluente industrial gaseoso en concentraciones de alrededor de 25 ppmv, con un caudal gaseoso de 100 m³/h. [91] Este valor puede servir como guía para estimar si un efluente gaseoso puede ser tratado mediante fotocatalisis con TiO₂.

Con el aumento de las investigaciones sobre fotocatalisis, se continúa mejorando fotocatalizadores, tanto en actividad y durabilidad, así como en el aprovechamiento de la luz. Junto con la disminución de costes en la fabricación de los catalizadores, y el coste energético de los procesos actuales, no es descartable su aplicación industrial dentro de un plazo de tiempo razonable.

2.1.4.1.2 Desinfección

En una serie de trabajos de divulgación, Fujishima y colaboradores [21] reflejan el poder bactericida de la fotocatalisis. En aire, la estrategia básica consiste en fijar las bacterias en una superficie fotocatalíticamente activa para su irradiación.

Horie y colaboradores [92] evalúan las velocidades de esterilización fotocatalítica de *E. Coli* sobre TiO_2 irradiado con varias fuentes de luz UV.

Jacoby y colaboradores [93] depositan *E. Coli* sobre superficies impregnadas de TiO_2 y consiguen su foto-oxidación en aire a CO_2 , proporcionando evidencias de la oxidación total de la materia orgánica constituyente de estas células. Utilizan para el seguimiento de la reacción las técnicas de microscopía electrónica de barrido y marcaje isotópico con C^{14} estableciendo que el carbono contenido en *E.Coli* se oxida en presencia de TiO_2 . Apuntan la idea de que una superficie fotocatalíticamente activa sea utilizada para la desinfección acoplada en un sistema de purificación de aire.

2.1.4.1.3 Tratamiento del aire del interior de edificios

La fotocatalisis heterogénea podría convertirse en el método más adecuado para el tratamiento de atmósferas interiores que contienen bajos niveles de contaminantes, pero con consecuencias graves para la salud de las personas. Se ha utilizado para el tratamiento de este tipo de atmósferas, entre otras técnicas, la adsorción de contaminantes sobre carbón activo. En este proceso no destructivo los contaminantes se acumulan en la superficie del adsorbente hasta agotarlo. Los cartuchos de carbón activo se deben regenerar periódicamente, obteniéndose una nueva fase contaminada con altas concentraciones que precisa de posterior tratamiento.

Con el objetivo de obtener sistemas de tratamiento los cuales no se agoten o necesiten de procesos de regeneración, se ha extendido la fotocatalisis ya sea como sistema independiente o incorporado en otros sistemas existentes en este tipo de espacios.

Ejemplo de su aplicación como sistema independiente son las pinturas fotocatalíticas. Este tipo de pinturas incorporan una carga de TiO_2 , la cual expuesta a la radiación UV natural que llega desde las ventanas es capaz de purificar el aire de forma pasiva. A pesar de existir actividad fotocatalítica, es necesario mencionar que esta es muy limitada por varias causas. En primer lugar, la radiación UV solo es el 3-4% de la radiación solar, la cual se ve reducida por absorción de las diferentes superficies hasta llegar al catalizador. En segundo

lugar, la incorporación de un catalizador en una matriz conlleva la pérdida de superficie expuesta, limitando así la superficie disponible para el tratamiento de los contaminantes.

Por otra parte, la fotocatalisis se ha incorporado a sistemas de aire acondicionado para aprovechar el flujo de aire climatizado y tratar este purificándolo. Para ello se introduce un proceso adicional en el cual el flujo de aire se hace circular por una sección recubierta con catalizador e irradiada con luz UV artificial.

2.1.4.1.4 Tratamiento del aire exterior

En los últimos años se ha prestado mucha atención a los materiales de construcción con finalidad auto-limpiante o de eliminación de contaminantes y olores en aire. Ejemplo de ello son vidrios para ventanas, baldosas, fachadas, pavimentos, mobiliario urbano... impregnadas con TiO_2 y utilizadas tanto en interiores como en exteriores.

Su uso extensivo de estos materiales en áreas urbanas, en las cuales la concentración de contaminantes es mayor, se presenta como una gran oportunidad para su aprovechamiento como elementos pasivos descontaminantes.

A continuación, se analizan los principales materiales que conforman las grandes superficies urbanas susceptibles de ser usados como elementos descontaminantes: las mezclas bituminosas, el vidrio y el hormigón.

Pavimentos bituminosos

En el campo de los pavimentos fotocatalíticos, entendiendo como tales aquellos que están destinados al tráfico rodado como al peatonal, se han desarrollado diversas tecnologías ampliamente estudiadas por Almazán *et al.* [94] en los últimos años, dentro de las cuales se puede diferenciar dos grupos mayoritarios:

- Capas de rodadura, a partir del empleo de mezclas bituminosas drenantes como soporte y percolación de lechadas especiales

Esta tipología de pavimentos se lleva a cabo en dos fases. En una primera fase, se coloca una mezcla bituminosa drenante convencional, de unos cuatro centímetros de espesor, con un volumen de huecos comprendido entre el 20 y el 25%. Posteriormente, y en una segunda fase, se percola sobre ella una lechada especial, a partir de dióxido de titanio, cemento, agua, carga mineral y fibras, con objeto de rellenar los huecos de la mezcla bituminosa.

- Empleo de sprays (pulverizados) sobre superficies de rodadura existentes

Los pavimentos existentes una vez pulverizados con spray, a partir de compuestos fotocatalíticos, a diferencia de la anterior tecnología, no requieren ninguna modificación en la estructura del firme, con la consiguiente reducción de costes. Esta tecnología es muy versátil ya que permite la aplicación del producto fotocatalítico directamente en el pavimento existente y/o sobre cualquier otra superficie al margen de la capa de rodadura. Este tipo de sprays con propiedades fotocatalíticas presentan propiedades de adhesividad con el soporte y de durabilidad para soportar el desgaste debido a las cargas de tráfico y a los fenómenos meteorológicos. Si bien, la durabilidad de estos productos, aunque no es nada despreciable, en ningún caso es comparable a la obtenida mediante la técnica de percolación que presenta una durabilidad superior, tanto en términos de eficiencia fotocatalítica (debido al desgaste del producto por el paso de las cargas de tráfico, y no a la propia eficiencia fotocatalítica durante su periodo de servicio, que en sí misma es similar a la tecnología anterior), como en capacidad mecánica.

Algunas aplicaciones recientes en áreas con alta intensidad de tráfico en Europa han demostrado, estas tipologías de pavimentos asfálticos pueden ser aplicadas con éxito en las áreas urbanas, tales como áreas de estacionamiento, túneles, puertos, aeropuertos, carriles bici y calles urbanas.

Por otra parte, la pérdida de catalizador debido a la erosión causada por el tráfico rodado, así como el bloqueo de la superficie por suciedad, limitan enormemente su eficiencia y durabilidad en el largo plazo, hecho que va acorde a la limitada aplicación a pesar de los beneficios para la calidad del aire.

Vidrio

El vidrio es indudablemente el soporte más utilizado para el TiO_2 . El éxito de estos recubrimientos se basa en la gran adherencia entre el TiO_2 y el vidrio (tanto en el vidrio blando como en el vidrio tipo Pyrex o borosilicato). Esta adherencia se atribuye a algún tipo de sinterizado entre las partículas del catalizador y el vidrio durante el tratamiento térmico [95] o a una unión covalente Si - O - Ti [96]. Debe notarse que el tratamiento térmico está limitado por la temperatura de ablandamiento del vidrio, que en el caso del vidrio de borosilicato es próxima a los 500°C ; si se utiliza cuarzo, el calentamiento puede llevarse hasta los 1100°C . Los primeros reactores prototípicos se construyeron simplemente recubriendo la pared interna de tubos de vidrio con TiO_2 por cualquiera de los métodos descriptos más arriba.

En lo concerniente a las aplicaciones, el uso de recubrimientos de nanopartículas de dióxido de titanio es cada vez más frecuente. La incorporación de bajas cargas de catalizador en la superficie del vidrio no afecta a la transparencia de este, lo cual permite mejorar sus propiedades sin efectos contraproducentes. Las bajas cargas conllevan que la actividad del fotocatalizador sea limitada, pero por las propiedades hidrofóbicas y autolimpiantes su uso se ha extendido a fachadas acristaladas para minimizar la necesidad de limpieza.

Hormigón

Para la purificación del aire, las grandes áreas cuya superficie se encuentra en estrecho contacto con altas concentraciones de contaminación resultan idóneas. Con este propósito, las aplicaciones de TiO_2 se ampliaron para crear pavimentos fotocatalíticos. La versatilidad, el costo relativamente bajo, y las posibilidades de aplicación de cemento/hormigón en gran escala, lo convierten en un sustrato importante y popular. Además, algunos estudios muestran efectos sinérgicos cuando el dióxido de titanio se ha utilizado con diversos materiales de construcción cementicos [22]. Como resultado, el hormigón representa el material de mayormente investigado, tanto para pavimentos como para otras superficies de construcción.

El TiO_2 se introdujo primero se introdujo en los materiales cementicos utilizados en edificios como pigmento de color blanco y mantener las características estéticas mediante un efecto de auto-limpieza [97,98]. La decoloración,

particularmente en el hormigón blanco, se debe a la acumulación de compuestos orgánicos. Las investigaciones iniciales sobre los hormigones fotocatalíticos, orientados al estudio del efecto de autolimpieza, se basaron en ensayos colorimétricos. Aplicando a la superficie un colorante orgánico tal como rodamina B, las mediciones colorimétricas reflejan la reducción de la contaminación en la superficie cuando ésta resulta expuesta a la radiación UV [22].

La investigación actual cambia el enfoque del hormigón de auto-limpieza a una evaluación del dióxido de titanio para técnicas de recuperación de aire. Como ya se ha expuesto anteriormente, la actividad fotocatalítica del dióxido de titanio tiene la capacidad de degradar muchos compuestos químicos. La matriz de hormigón ayuda a atrapar tanto los contaminantes del aire como subproductos intermedios, promoviendo así una degradación completa de los contaminantes. En consecuencia, disminuye la preocupación de los intermedios liberados a la atmósfera [22,99].

Nanopartículas de TiO_2 se han aplicado en pavimentos de hormigón mediante la adición en la mezcla, aplicación de un recubrimiento fotocatalítico, pulverizada como una película exterior fina, suspendidas en un agente de unión, o espolvoreadas sobre el hormigón fresco [100].

La incorporación de nanopartículas en el hormigón para aplicaciones fotocatalíticas conlleva el uso ineficiente del material. Los espesores de los elementos de hormigón son muchos órdenes de magnitud mayores que el tamaño de partículas del dióxido de titanio, lo que conlleva que una cantidad mínima de estas termine en los pocos nanómetros superficiales para recibir la radiación UV necesaria para su actividad. Los investigadores prefieren recubrimientos fotocatalíticos debido a su mayor durabilidad [23,101]. No sólo es por el aumento de la resistencia mecánica del hormigón modificado con la nanopartículas de TiO_2 , debido a la actividad puzolánica del TiO_2 en la hidratación de cemento y estructura más densa, sino porque cualquier abrasión resultante, como por ejemplo, el del de tráfico rodado, deja expuestas nuevas partículas de TiO_2 [101,102].

Las superposiciones de morteros sobre hormigones fotocatalíticos han oscilado desde grosores de 0,3 hasta 8 mm [101,103]. La adición de nanopartículas de TiO_2 directamente a la mezcla de hormigón es suficiente para crear la mezcla que se superpondrá sobre el hormigón ya curado.

La nanotitania se añade generalmente como un porcentaje del peso de cemento. Como era de esperar, el aumento de las concentraciones de TiO_2 aumenta la eficacia pavimento fotocatalítico. Sin embargo, las investigaciones muestran que esta relación no es linealmente dependiente. En su lugar, los aumentos en concentraciones menores, tales como 1% a 3%, tienen un mayor impacto en la mejora de actividad de foto-oxidación, en comparación con los aumentos en concentraciones más altas, tales como 3% a 6% [102,104,105]. El aumento de la concentración no sólo afecta a las eficiencias fotocatalíticas, sino también a los costes de las materias adicionales. Productos de Italcementi TX, utilizando TiO_2 como fotocatalizador, aumenta hasta un 20% al coste del cemento [99]. Como resultado, la adición de TiO_2 para materiales a granel actuales, como el cemento, las concentraciones entre 1-5% de nanopartículas en cemento son ideales para reducir al mínimo los costes adicionales, [102,105].

Las técnicas de aplicación por pulverización y espolvoreo tienen mayores concentraciones de TiO_2 expuestos en la superficie, por lo cual dan lugar a eficiencias fotocatalíticas mayores, pero al igual que en el caso de las mezclas bituminosas su durabilidad es limitada [100].

Las superficies de hormigón no expuestas a la abrasión ni a la saturación por suciedad, principalmente las superficies verticales, son las idóneas para la incorporación de altos contenidos de dióxido de titanio para la purificación del aire de zonas urbanas. Del mismo modo, en las superficies de masivas de vidrio, existe parte de la superficie la cual no debe ser necesariamente transparente, la cual también es buena candidata para el desarrollo de futuras aplicaciones altamente eficaces en la purificación fotocatalítica del aire.

2.2 Impresión 3D y fabricación aditiva

La impresión 3D (3DP) y su vertiente industrial, la Fabricación Aditiva o Additive Manufacturing (AM) es un grupo de tecnologías de fabricación por adición donde un objeto tridimensional es creado mediante la superposición de sucesivas capas de material.

Las técnicas tradicionales, las sustractivas, parten de un bloque de material al cual se le va extrayendo material para terminar con la forma deseada. En cambio, mediante la impresión 3D, se va superponiendo material solo en los lugares estrictamente necesarios, lo que permite diseños de mayor complejidad y ahorro de material, además de rapidez y adaptabilidad a los cambios.

Este conjunto de técnicas está cambiando la forma en que la mayoría de bienes de consumo son concebidos, producidos y distribuidos. Productos que antes requerían de semanas o meses para ser diseñados, prototipados y fabricados, ahora pueden ser desarrollados en cuestión de días, lo que supone un inmenso ahorro de tiempo y capital, sin olvidar lo valioso que supone un temprano y barato testeo del diseño.

Las impresoras 3D ofrecen a los desarrolladores, la capacidad para imprimir partes y montajes hechos de diferentes materiales con diferentes propiedades físicas y mecánicas, a menudo con un simple proceso de montaje. Las tecnologías avanzadas de impresión 3D, pueden incluso ofrecer modelos que pueden servir como prototipos de producto.

La tecnología de impresión 3D hizo su primera aparición en la década de los ochenta, principalmente con fines industriales. Sin embargo, el vencimiento de los derechos de patente que existían sobre muchas de esas primeras tecnologías, abrió la tecnología a nuevas compañías, al desarrollo y la mejora de la tecnología y al mismo tiempo, con mayor competencia en el mercado, a la bajada de precios.

Comenzando en el 2003, la venta de impresoras 3D ha ido incrementándose a gran velocidad, al mismo tiempo que el coste de estas se ha reducido. A día de hoy podemos encontrar aplicaciones o estudios para su uso en ámbitos tan

diversos como la joyería, el calzado, el diseño industrial, la arquitectura, la construcción, la automoción y sector aeroespacial, la medicina o la educación.

Según los datos económicos publicados por Wohlers Associates en 2016 [106], entre 2007 y 2015 el número anual de impresoras 3D vendidas creció de 66000 a 139584 unidades, consiguiendo un ritmo de crecimiento del 35% y habiendo alcanzado más de 4,5 billones de euros en ventas en 2015. Estas cifras continuaron creciendo a lo largo de 2017, año en el cual se estima las ventas alcanzaron los 6.4 billones de euros, y las previsiones apuntan a los 18.6 billones en 2020.

La diversidad tecnológica es muy amplia y aumenta cada año. El interés por el uso de nuevos materiales, nuevas aplicaciones o mejoras en las capacidades, hace que vayan surgiendo nuevas tipologías de impresoras adaptadas a las necesidades de las diferentes áreas.

Las limitaciones habituales en la elección de una tipología de impresión para una aplicación concreta, comienzan con la compatibilidad con el material a imprimir. A pesar de ello, también existen soluciones a partir de vías intermedias, por ejemplo, la impresión de madera, la cual es posible mediante la tecnología de extrusión de un composite de serrín y polímero.

El gran espectro de técnicas de fabricación aditiva puede agruparse en 6 grandes tecnologías:

2.2.1 Fotopolimerización

La fotopolimerización es el primer sistema de impresión 3D que se creó. Esta consiste en el endurecimiento selectivo de un fotopolímero líquido en una cubeta mediante diversos métodos.

Los 3 tipos de fotopolimerización más comunes son: SLA (Stereolithography) o Estereolitografía, DLP (Digital Light Processing) o Fotopolimerización por Luz Ultravioleta y Fotopolimerización por absorción de fotones.

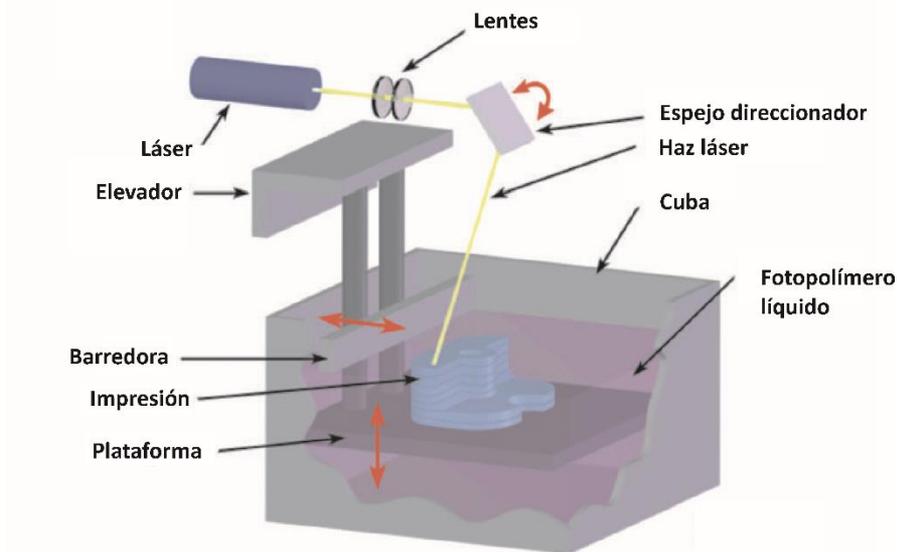


Figura 2.4 Esquema de funcionamiento de las técnicas de fotopolimerización, adaptada de Ruiz-Morales *et al.* [107].

Gracias a su bajo coste de producción y la aparición de modelos de impresoras SLA y DLP basadas en open source, estas tecnologías de impresión 3D han adquirido mucha notoriedad en sectores como el de la joyería, odontología, miniaturas, reproducciones y, por supuesto, en el prototipado para diversas industrias. Cabe destacar que, al no tratarse de equipos concebidos para la producción de piezas finales, por lo que es importante tener en cuenta que conllevan un alto grado de aprendizaje y práctica hasta conseguir unos resultados estables y predecibles.

En los últimos años se ha popularizado la producción final de piezas mediante estas tecnologías, especialmente mediante el uso de equipos de alta precisión destinados a producción profesional o industrial.

Esta tecnología presenta la ventaja de contar con una gran precisión y buen acabado, por trabajar con un polímero líquido y su endurecimiento selectivo por luz. Por otra parte, esto lo limita a un estrecho área de material poliméricos fotopolimerizables.

2.2.2 Fusión de lecho en polvo

Las tecnologías de impresión 3D de Fusión de lecho en polvo (Powder Bed Fusion) consisten básicamente en una capa de polvo (del material con el que se desea construir) al cual se le aplica una fuente de energía térmica que funde con la forma programada capa a capa hasta formar el objeto deseado. Existen 5 procesos que usan la tecnología de fusión de lecho de polvo:

- EBM (Electron Beam Melting) o fusión por haz de electrones.
- SLS (Selective Laser Sintering) o sinterización selectiva por láser.
- SHS (Selective Heat Sintering) o sinterización selectiva por calor.
- SLM (Selective Laser Melting) o fusión selectiva por láser.
- DMLS (Direct Metal Laser Sintering) o sinterización de metal directa por láser.

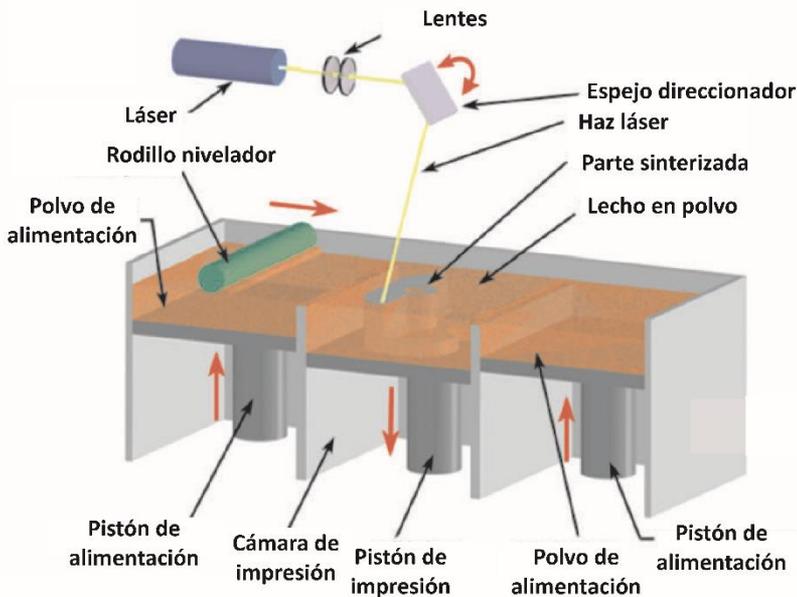


Figura 2.5 Esquema de funcionamiento de las técnicas de fusión de lecho en polvo, adaptada de Ruiz-Morales *et al.* [107].

Estas tecnologías de impresión 3D se están expandiendo por todo el mundo debido a la facilidad que tienen para fabricar piezas de geometrías muy

complejas directamente de los modelos digitales CAD. Aunque comenzaron a utilizarse como un método de obtención de prototipos, durante los últimos años se vienen usando cada vez más en la producción de tiradas cortas de piezas para uso final en industrias tan significativas como la aeroespacial o la automovilística.

Una de las tecnologías de impresión 3D más populares dentro de esta familia es la SLS, la cual es muy utilizada actualmente para la fabricación de piezas metálicas o poliméricas de alto rendimiento. La principal característica a tener en cuenta en estas tecnologías es la alta resistencia de sus materiales de construcción, ya que son capaces de fabricar modelos en materiales poliméricos, como el nylon o el poliestireno, y también metales como el acero, níquel, titanio y otras aleaciones industriales.

Su principal limitación es la temperatura de trabajo y la limitación a materiales sinterizables o fundibles. La mayoría de técnicas están limitadas a impresión de objetos, sin poder realizar impresiones sobre superficies ya existentes, aunque existen adaptaciones mediante la alimentación del polvo, como ejemplo el Laser Cladding, el Directed Energy Deposition y el Laser Metal Deposition.

Es necesario tener en cuenta el alto coste de un equipo de estas características, lo que provoca que su principal uso se destine a nichos industriales o profesionales con altos requerimientos técnicos. Recientemente, varias compañías han comercializado impresoras domésticas, con precios inferiores y temperaturas de trabajo inferiores, lo cual limitada el rango de materiales utilizables.

2.2.3 Inyección de material (Material Jetting)

Dentro de esta familia, denominada comúnmente como Material Jetting, podemos encontrar varias tecnologías de impresión 3D.

La marca 3D Systems es propietaria de la tecnología MJM (MultiJet Modeling), y la marca Stratasys comercializa la tecnología Polyjet. Estas consisten en la utilización de un cabezal de impresión que se mueve inyectando un fotopolímero.

Las impresoras que utilizan esta tecnología son capaces de imprimir con múltiples materiales en un solo trabajo. Los materiales pueden ser posicionados selectivamente en el modelo.

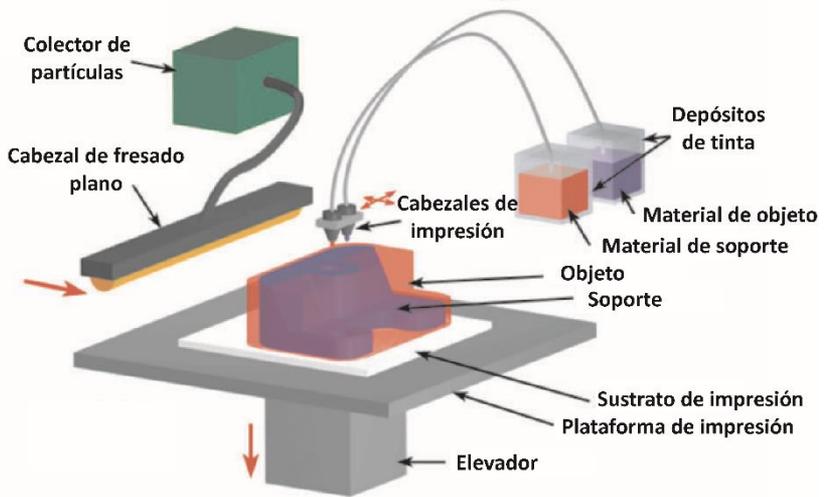


Figura 2.6 Esquema de funcionamiento de las técnicas de inyección de material, adaptada de Ruiz-Morales *et al.* [107].

El funcionamiento de estas tecnologías resulta relativamente sencillo, los materiales principales (fotopolímeros) son inyectados sobre una bandeja mientras son irradiados con luz UV para su endurecimiento, para formar las diferentes capas de forma sucesiva. Como material de soporte se utiliza un gel o cera para apoyar voladizos y geometrías complejas de la pieza.

Cuando se termina la impresión, el material de soporte de cera se elimina fácilmente mediante la disolución con agua a presión o la aplicación de calor. El producto terminado queda listo poco después de sacarlo de la máquina, a diferencia de otros procesos de fabricación aditiva que pueden requerir largos tratamientos de post-procesado.

Dentro de estas tecnologías de impresión 3D podemos encontrar un extenso abanico de materiales, como céreos concebidos para procesos a la cera perdida o

fotopolímeros que se pueden combinar entre sí para conseguir distintas características físico-mecánicas dentro de una misma pieza. Además, la combinación de estos materiales en distintas tonalidades permite reproducir una amplia variedad de colores pudiendo conseguir degradados, sombras y tonos definidos.

Entre las principales aplicaciones podemos encontrar la fabricación de maquetas de alta precisión y prototipos rápidos de ajuste y forma. Así como también son indicadas para productos finales con geometrías interiores muy complejas que no permiten la utilización de soportes convencionales. En la industria médica, dental y joyería, a menudo se utiliza la inyección de material para la fundición a la cera perdida.

La mayor limitación de esta tecnología es el abanico de materiales utilizables, ya que se limita a fotopolímeros, o mezclas de fotopolímeros con bajo contenido sólidos que posteriormente se tratan térmicamente para la eliminación del polímero y la sinterización de los sólidos incorporados.

2.2.4 Inyección de aglutinante (Binder Jetting)

La Inyección de aglutinante es una de las tecnologías de impresión 3D más versátiles, ya que permite imprimir con gran variedad de materiales y colores. Esta tecnología puede ser considerada una mezcla entre la inyección de material y la fusión de lecho de polvo.

Existen dos procesos que usan esta tecnología: PBIH (Powder Bed and Inker Head) y PP (Plaster based 3D Printing).

Estos sistemas consisten en la pulverización de aglutinantes líquidos o resinosos sobre un lecho de polvo, que luego se solidifican en sección transversal. Cada capa se imprime de una manera similar a como lo hacen las impresoras de papel tradicionales de chorro de tinta, con la diferencia de que, en este caso, la capa de tinta o aglutinante son aplicados sobre un lecho de polvo, capa a capa.

Entre los materiales más comunes utilizados por estas tecnologías podemos encontrar: cerámicos (composites), resinas, cristal, metal (aluminio, acero inoxidable y plata), termoplásticos y ceras.

La mayoría de estos materiales precisan de un proceso de infiltrado de las piezas fabricadas con diversas técnicas según la tecnología concreta utilizada, que otorga a las mismas una mayor resistencia.

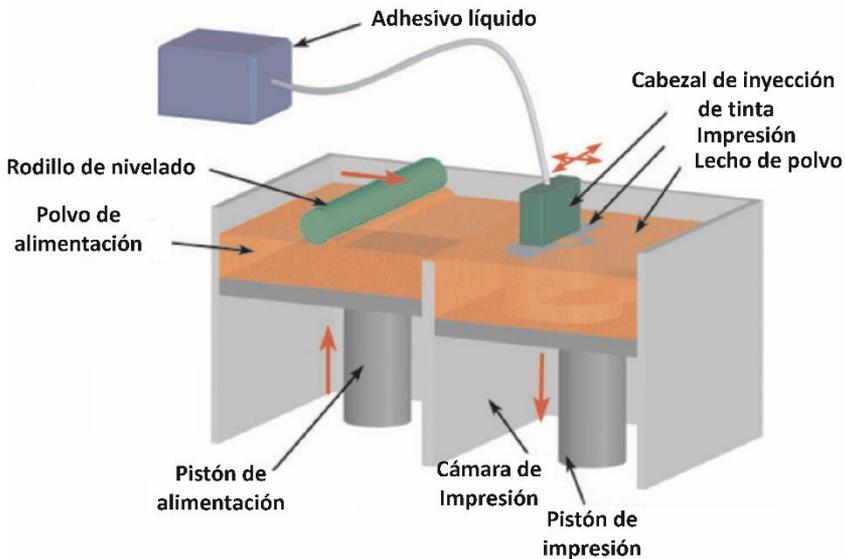


Figura 2.7 Esquema de funcionamiento de las técnicas de inyección de aglutinante, adaptada de Ruiz-Morales *et al.* [107].

Entre sus principales aplicaciones podemos encontrar el prototipado rápido para infinidad de industrias, utillaje y modelos para aplicaciones científicas y de diseño.

Al igual que ocurre con otras tecnologías de impresión 3D de lecho de polvo, no son necesarias estructuras de apoyo, ya que el polvo suelto soporta los sobresalientes y objetos apilados o suspendidos.

2.2.5 Modelado por deposición fundida

Esta es la tecnología de impresión 3D más extendida debido a su sencillez. Esta tecnología fue inventada por el cofundador de Stratasys, S. Scott Crump en 1989. El proceso que emplea se conoce como FDM (Fused Deposition Modeling), aunque este término está registrado por la mencionada multinacional Stratasys Inc., lo que hace que se conozca también como FFF (Fused Filament Fabrication) o Fabricación por Filamento Fundido, para evitar problemas legales.

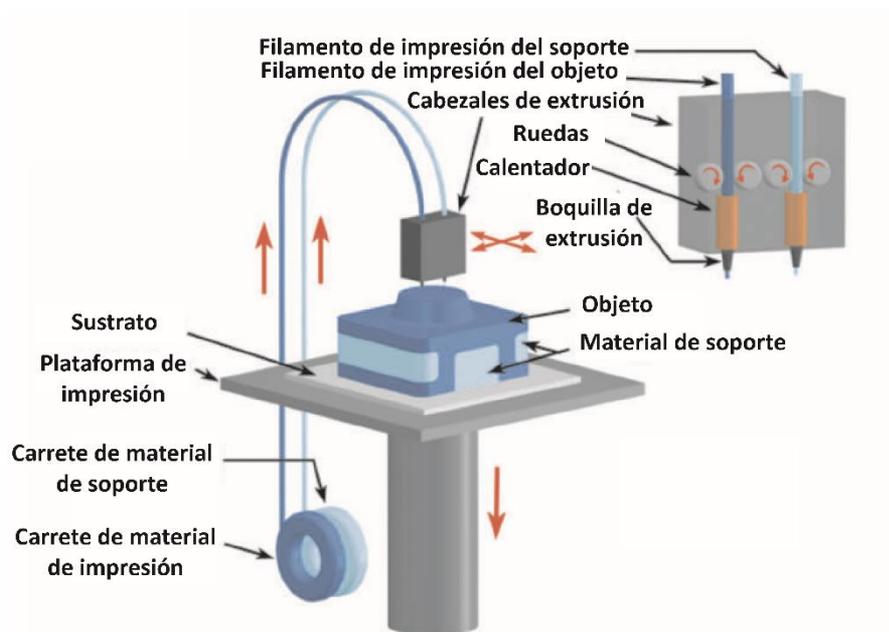


Figura 2.8 Esquema de funcionamiento de las técnicas de modelado por deposición fundida, adaptada de Ruiz-Morales *et al.* [107].

Esta tecnología utiliza un material en forma de filamento polimérico o metálico que se almacena en bobinas, éste es introducido en un cabezal extrusor que se encuentra por encima de la temperatura de fusión del material y puede desplazarse en tres ejes, lo que permite mediante su deposición en una superficie de impresión y la posterior superposición de capas, crear objetos con una precisión limitada, pero suficiente en muchas aplicaciones.

El uso de esta tecnología resulta muy amplio dada la gran variedad de materiales que existen para este fin, aunque algunas de las impresoras de FDM de uso profesional e industrial, están mucho más limitadas en cuanto a opciones de materiales a utilizar.

Por último, como dato más importante, destacar que los termoplásticos de producción compatibles son estables mecánica y medioambientalmente, lo que favorece la fabricación de piezas finales a un coste relativamente reducido.

2.2.6 Extrusión directa de material

La extrusión directa de material, en inglés "Direct Ink Writing, DIW" describe métodos de fabricación que emplean el desplazamiento en 3 ejes de una boquilla de deposición de tinta o pasta, para crear materiales con una arquitectura y composición controladas. Se trata de un sistema análogo al modelado por deposición fundida, pero con la diferencia de no necesitar la fusión del material para su extrusión, sino un material o composite el cual es capaz de mantener la forma tras la extrusión a temperatura ambiente por su comportamiento viscoso, evaporación de disolventes... Ejemplo de ello pueden ser ciertos alimentos en forma de pasta, pasta cerámica tradicional, composites termoendurecibles o mezclas cementíceas. La técnica se desarrolló por primera vez en Sandia National Laboratories en 1996 como un método para el conformado libre de objetos a partir de lechadas de bajo contenido de aglutinante (Freeforming Objects with Low-Binder Slurry) (Patente de Estados Unidos 6.027.326) [108,109].

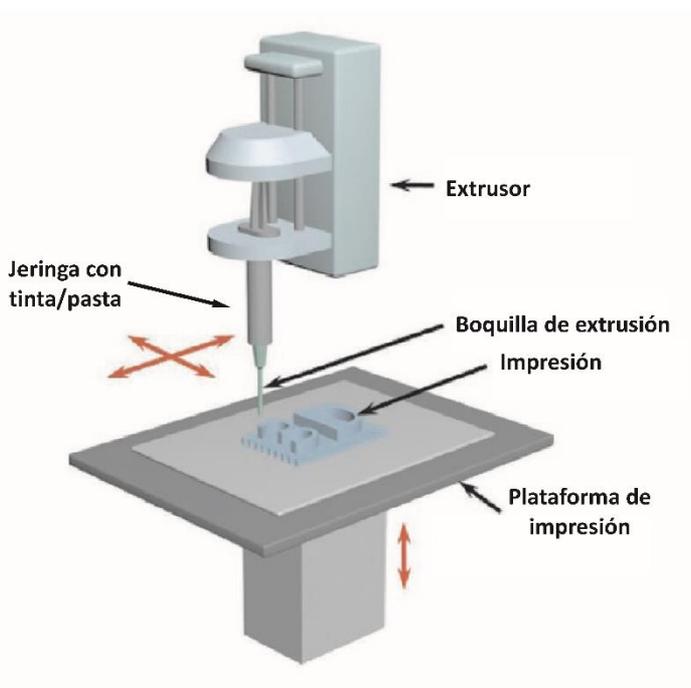


Figura 2.9 Esquema de funcionamiento de las técnicas de extrusión directa de material, adaptada de Zhou *et al.* [110].

Se han desarrollado varias técnicas de escritura directa de tinta que son capaces de modelar materiales en tres dimensiones.

Se pueden dividir en enfoques basados en la aproximación por filamentos, como robocasting o deposición robótica y escritura por micropen; y la aproximación por gotas, enfoques basados en la impresión por goteo de tinta. Se han empleado muchos diseños de tinta y pastas, incluidas pastas viscosas, las suspensiones coloidales de comportamiento reológico no newtoniano (shear thinning), geles coloidales, fluidos coloidales diluidos, ceras, y concentrados complejos de polielectrolitos. Estas tintas se solidifican mediante la evaporación del líquido, la gelificación, o el cambio de fase inducida por la evaporación del disolvente.

A través del control cuidadoso de la composición de tinta, el comportamiento reológico y los parámetros de impresión, se pueden construir estructuras

tridimensionales que consisten en sólidos continuos, alta relación de aspecto (por ejemplo, paredes paralelas) o características de expansión. Estas ofrecen el desafío para el diseño de tintas, ya que deben poseer características autoportantes que deben abarcar lagunas en las capas subyacentes.

A pesar de la complejidad del desarrollo de las pastas/tintas para algunas aplicaciones, esta tecnología cuenta con restricciones mínimas permitiendo su aplicación con materiales tan diversos como alimentos, materiales biocompatibles, materiales base cemento o nanomateriales.

No todos los materiales necesitan post-tratamientos, pero por ejemplo en el caso de las pastas cerámicas tradicionales lo es, para la obtención de cohesión y resistencia necesarias, permitiendo la elaboración de diseños complejos, pero limitando en parte la aplicabilidad de la impresión 3D sobre otros sustratos.

2.3 Impresión 3D para aplicaciones energéticas y medioambientales

Con una conciencia ambiental cada vez mayor y el desarrollo de síntesis sostenibles, el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos se ha convertido en un tema más importante. Recientemente, las relaciones entre las estructuras del catalizador y las actuaciones catalíticas han recibido una gran atención [111,112]. Se han reportado muchos materiales diferentes con delicadas estructuras meso/macro, cuyos rendimientos catalíticos están estrechamente relacionados con sus estructuras únicas.

Sin embargo, la mayoría de estas estructuras funcionales se prepararon utilizando métodos complejos como el autoensamblaje [113,114], deposición de vapor químico (CVD) [115], y enfoques a partir de plantillas [116]. No hay duda de que los altos costos de estos métodos dificultan las potenciales aplicaciones industriales de estos materiales, siendo necesarios métodos más simples y más flexibles para la preparación de estructuras funcionales 3D especializadas.

Los procesos de impresión 3D, a diferencia de los métodos de fabricación convencionales, son métodos de fabricación de abajo a arriba (bottom-up) que se basan en la adición incremental de capas de materiales. Además, la impresión 3D es una forma más conveniente y eficiente de preparar estructuras 3D complejas, al mismo tiempo que requiere menos pasos y recursos.

La impresión 3D se está explorando actualmente para muchas aplicaciones diferentes, incluidos dispositivos electroquímicos [117], biomateriales [118], y dispositivos microfluídicos [119]. Además, grafeno [120], estructuras organometálicas (MOFs, metallorganic frameworks) [121], y muchos otros materiales ya han sido preparados satisfactoriamente por el proceso de impresión 3D.

Recientemente, la impresión 3D también ha demostrado ser ventajosa para aplicaciones energéticas y medio ambientales, ya que, un enfoque de impresión puede lograr un mejor control de la estructura fina del material objetivo [123, 138– 141].

2.3.1 Ventajas y limitaciones

El proceso de fabricación aditiva también presenta la ventaja de un mejor aprovechamiento de los materiales y en consecuencia la generación de menos residuos.

La facilidad de fabricación de nuevos dispositivos y/o diseños, aumenta significativamente la adaptabilidad, permitiendo modificar de forma rápida los dispositivos a nuevas aplicaciones o situaciones.

A medida que se desarrollan las técnicas de impresión 3D, los costos de instalación y operación han disminuido rápidamente. El control y la precisión de las propiedades de los materiales impresos han mejorado y, por lo tanto, es razonable esperar que el uso de fabricación aditiva para preparar materiales catalíticos continúe desarrollándose en los próximos años.

La precisión y libertad en la forma, es enormemente ventajoso para su uso en aplicaciones energéticas y medio ambientales, ya que permite la optimización de diseños para mejorar la eficiencia de los procesos.

La parte negativa, es que para el uso de cualquier tecnología presenta unas limitaciones intrínsecas a proceso. En ocasiones se cuestiona cuál de las tecnologías de impresión es la mejor, pero no existe la tecnología perfecta para todos los usos.

Cada tecnología posee unas propiedades de precisión, acabados o precio de producción totalmente distintos, así como capacidad de fabricar con ciertos materiales y propiedades físico-mecánicas.

Determinar la tecnología y equipos ideales para cubrir una necesidad concreta, precisa de un gran abanico de conocimientos, y más aún en el caso de querer utilizarlo en la producción industrial.

Mucho más restrictivo que los parámetros de coste, precisión o acabados, resulta ser la compatibilidad de los materiales con los cuales puede trabajar la tecnología con el cual se desea trabajar.

Los procesos de fotopolimerización utilizan como material de impresión una resina líquida solidificada bajo el efecto de la luz UV. Por tanto, su aplicación se restringe a materiales líquidos fotoendurecibles, principalmente fotopolímeros. A pesar de que el proceso de fabricación sea diferente, los equipos de inyección de material (Material Jetting), se basan en el mismo principio, razón por la cual presentan las mismas limitaciones de material.

Por otra parte, las técnicas de fusión de lecho en polvo, al basarse en un proceso totalmente diferente, presentan un abanico de materiales compatibles totalmente diferente. Como su funcionamiento consiste en la superposición de capas de polvo en el cual se sinteriza o funde la sección correspondiente de la pieza mediante láser u otra fuente de calor, únicamente materiales en forma de polvo son utilizables. Además, estos deben ser sinterizables o fundibles y no combustibles. Una vez realizado el proceso las veces necesarias, el polvo restante se extrae. El polvo que no formará parte de la pieza tiene una función clave, hace soporte para el resto de la pieza, consiguiendo así formas más complejas sin necesidad de imprimir un soporte adicional. El uso de materiales en polvo y el trabajo con láser hacen complicado su aplicación *in situ* y solo algunas técnicas son aplicables sobre otro soporte.

La tecnología de inyección de aglutinante, al tratarse de una tecnología intermedia entre la inyección material (Material Jetting) y la fusión de lecho de polvo, combina algunas de sus limitaciones para evitar otras. Por un lado, necesita de una resina o polímero, pero no tiene necesariamente que ser fotocurable. Por otra parte, el lecho en polvo sigue compuesto de materiales granulares, pero no necesariamente sinterizables o fundibles, ya que el mecanismo de unión lo aporta la resina o polímero, ampliando así la gama de materiales compatibles respecto a las dos tecnologías de las cuales proviene.

El modelado por deposición fundida, es una de las tecnologías más sencillas y asequibles, razón por la cual su uso se ha extendido con rapidez. A pesar de ello, su uso se limita a polímeros termoplásticos y a hilos metálicos. Para la ampliación de la gama de materiales, se han desarrollado algunos composites de polímero termoplástico con otros materiales compatibles, por ejemplo, el polywood, compuesto por viruta de madera y ácido poliláctico (PLA).

Por último, la extrusión directa de material, también conocido como Direct Ink Writing o Robocasting, es la que menos limitaciones presenta. Tecnológicamente, los requisitos son mínimos, simplemente debe tratarse de un material extruible y que mantenga la forma una vez extruido. Esto permite que pueda utilizarse con polímeros líquidos, con pastas, coloides, cerámicos... A pesar de inicialmente no tener casi restricciones, éstas van ligadas al material con el cual se quiere trabajar, y a un complejo trabajo de desarrollo de las tintas o pastas. El principal mecanismo necesario para esta tecnología es mantenimiento de la forma por parte del material tras la extrusión. Para ello se han utilizado diferentes vías, desde la evaporación de disolvente o secado, comportamiento viscoso variables en función de la fuerza aplicada (shear thinning) o la gelificación. Además, en función de las características y/o composición de la pasta, esta puede necesitar post-tratamientos para la eliminación de aditivos u obtención de características adicionales como la resistencia mecánica en el caso de las pastas cerámicas tradicionales.

2.3.2 Impresión 3D de catalizadores y fotocatalizadores

En el uso de las tecnologías de impresión 3D en aplicaciones energéticas y medioambientales, la impresión de catalizadores y fotocatalizadores ha ido centrando la atención debido a las ventajas que presenta respecto a aplicaciones microestructuradas tradicionales [126]. En la tabla 2.1 se muestra una visión general de las diferentes técnicas de conformación del catalizador a la vista de varios parámetros relevantes en un proceso catalítico.

De esta forma, se pueden fabricar piezas metálicas o cerámicas complejas con porosidad controlada, tamaños de poro y arquitectura específica. No solo la forma y la arquitectura pueden modificarse apilando las capas de una manera diferente, sino que también las mismas fibras pueden producirse con una estructura alternativa: fibras huecas, fibras de dos capas y fibras que tienen una microporosidad y rugosidad de superficie determinadas pueden ser producidas.

Además, con recubrimientos funcionales en estas estructuras impresas en 3D, es posible aumentar la aplicabilidad para la catálisis, permitiendo incorporar co-catalizadores o dopajes durante el post-proceso.

Tabla 2.1 Visión general de los parámetros más relevantes para aplicaciones catalíticas en función de la técnica de conformado, extraída de [126].

Parámetro	Lecho compacto	Monolito	Espuma	Compactación estructurada	Impresión 3D
Intercambio térmico radial	Poco	No	Bueno	Bueno	Bueno
Flujo másico radial	Poco	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno
Macro porosidad geométrica	35-40%	70-90%	60-90%	N/A	Hasta 90%
Tortuosidad del flujo	Si	No	Si	Si	Si
Caída de presión	Alta	Baja	Baja	Baja	Baja
Flexibilidad del diseño	Baja	Baja	Baja	Media	Alta

Durante los últimos años, se han realizado estudios sobre la impresión 3D de catalizadores mediante diferentes tecnologías anteriormente descritas. Kanehira *et al.* [127] imprimieron cristales fotónicos de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ mediante fotopolimerización. Esta técnica que necesariamente debe llevarse a cabo con un fotopolímero, al cual se le añadieron partículas de sílice y titania de 10 μm . Para evitar afectar a la transmisión de la luz UV a través del polímero, la carga mineral fue solo del 10%. Tras la impresión, el objeto fue calcinado para la eliminación del polímero y así obtener un cerámico. Cabe destacar que se trata de procesos delicados, en los cuales el mecanismo portante cambia del polímero a las partículas, al mismo tiempo que estas sinterizan. Además, como consecuencia del bajo porcentaje de carga mineral inicial, la impresión sufrió una retracción superior al 50%.

Otros investigadores optaron por mantener el polímero, a pesar de que éste cubre prácticamente la totalidad de la superficie del catalizador. Ejemplo de ello

es el estudio desarrollado por Skorsky *et al.* [124] en el cual se incorporaron nanopartículas de TiO_2 en acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) para posteriormente crear un filamento e imprimir mediante modelado por deposición fundida. Con ello, se obtuvo una mejora en las propiedades mecánicas y una leve actividad fotocatalítica, puesto la mayoría del fotocatalizador resulta ser envuelto por el polímero no quedando expuesto a la luz UV y a los reactivos necesarios para la fotocatalisis.

Mediante técnicas de fusión de lecho en polvo existen varios estudios sobre impresión con dióxido de titanio [128]. La intensa sinterización de las partículas, es decir, la fusión parcial de la superficie de las partículas para unir las, aporta resistencia mecánica, pero conlleva una importante pérdida de superficie, uno de los parámetros más importantes en los procesos catalíticos. Además, en el caso de la titania, los procesos a altas temperaturas causan una transformación de la fase cristalina anatasa en una más estable, el rutilo, el cual resulta contar con una menor actividad. Como consecuencia, no resultan atractivos para procesos fotocatalíticos, pero debido a la biocompatibilidad del TiO_2 este se estudia para la fabricación de implantes óseos.

La impresión 3D de catalizadores y fotocatalizadores se ha conseguido de forma muy satisfactoria mediante la extrusión directa de material. Tubio *et al.* han desarrollado investigaciones sobre la impresión ZnO [122], así como $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ a partir de soluciones acuosas [123]. Feilden *et al.* [129] por su parte, han trabajado con carburo de silicio y alúmina, pero partiendo de una tinta de hidrogel. Por otra parte, Van Noyen *et al.* [126] imprimieron de forma satisfactoria zeolitas, especialmente adecuadas para la descomposición de óxidos de nitrógeno.

2.3.3 Impresión 3D de TiO_2 mediante extrusión directa de material

El interés por la impresión de nanopartículas de dióxido de titanio comenzó antes de la popularización de la impresión 3D. Debido a su atractivo como semiconductor y su uso en células fotovoltaicas, se desarrollaron varios estudios

sobre su aplicabilidad en láminas delgadas siguiendo patrones mediante impresoras Inkjet [130–132].

Actualmente, con los adelantos tecnológicos, es posible realizarlo en 3D mediante extrusión directa de material, por tratarse de la tecnología con menores limitaciones para las aplicaciones fotocatalíticas. Los primeros en llevar a cabo la impresión 3D de titanio fueron Duoss *et al.* [133], los cuales utilizaron como tinta una solución que incorporaba un compuesto organometálico, el cual tras un proceso de calcinación forma dióxido de titanio. Para llevar a cabo este proceso, es necesario el tratamiento de la impresión a alta temperatura, superior a los 500°C, el cual afecta a la superficie de las nanopartículas, presenta problemas en el control de su crecimiento y es incompatible con muchos soportes.

Más recientemente, Torres-Arango *et al.* [134] trabajaron sobre dicha idea con el objetivo de disminuir la temperatura de calcinación necesaria y tener un mayor control sobre el material. Para ello proponen la combinación del compuesto organometálico con nanopartículas cristalinas. De este modo, durante la calcinación, la cristalización de dióxido de titanio proveniente del precursor tendrá lugar sobre la superficie de las nanopartículas cristalinas, lo cual por tratarse de un proceso que requiere menor energía, tiene lugar a menor temperatura. Al mismo tiempo, la nucleación sobre la superficie de las nanopartículas actúa como adhesivo, uniéndolas para formar un único sólido. A pesar del descenso de la temperatura de calcinación, 350°C sigue siendo demasiado para aplicarlo sobre algunos soportes. Por último, mencionar que el uso del precursor para adherir las nanopartículas entre ellas, conlleva la disminución de la superficie y una ligera disminución en la porosidad a nanoescala. En su último trabajo, Torres-Arango *et al.* [135] siguen trabajando sobre esta temática, desarrollando mejoras, como el desarrollo de pastas para la impresión 3D de espumas de TiO₂.

Sigue siendo necesario el desarrollo de técnicas que permitan el extenso uso del dióxido de titanio para mejorar la calidad del aire de las áreas urbanas y la generación de energía para la reducción de las emisiones contaminantes. La impresión 3D de TiO₂ podría ser una de las soluciones para facilitar su aplicabilidad y mejorar su eficiencia.

2.4 Objetivos

El uso de catalizadores estructurados, aporta beneficios en la intensificación de los procesos catalíticos por la mejora de la transferencia de masa. La impresión 3D, permite la fabricación de estructuras complejas que resultan favorables para la reacción fotocatalítica. A pesar de existen desarrolladas diferentes técnicas para la impresión 3D de nanopartículas de dióxido de titanio, estas presentan limitaciones en varios aspectos, lo cual limita su uso en diversas aplicaciones. El uso del sinterizado como mecanismo de unión, o la incorporación de aglutinante o compuestos organometálicos, conlleva una reducción en superficie del catalizador, reduciendo así su actividad fotocatalítica. Además, la eliminación de estos aglutinantes para la dejar expuesta la superficie del catalizador, conlleva una pérdida de material, el cual tiene como consecuencia una mayor retracción, lo cual limita su incorporación sobre los sustratos o genera fracturación. Por último, la temperatura necesaria durante el post-proceso, limita la compatibilidad de algunos sustratos, limitando su aplicación sobre soportes cuya integridad no se vea afectada durante el tratamiento térmico.

Las aplicaciones fotocatalíticas en construcción presentan la misma limitación, el catalizador se incorpora como adición en hormigones, pinturas, barnices... pero este queda mayoritariamente cubierto por la matriz, resultando en actividades fotocatalíticas reducidas.

2.4.1 Objetivo general

El principal objetivo de esta tesis es el estudio y desarrollo de una nueva metodología para la impresión 3D de nanopartículas de TiO_2 que presente menores limitaciones que las ya disponibles para la extensión de su aplicabilidad a la purificación del aire y/o la producción energética mediante la fotocatalisis. La eliminación de la necesidad del uso de aglutinantes y la reducción de la temperatura del post-tratamiento resultan fundamentales en la mejora de la actividad fotocatalítica y su aplicabilidad en la purificación del aire.

2.4.2 Objetivos específicos

En primer lugar, se establece como objetivo el desarrollo de una metodología de impresión 3D que no requiera de aglutinantes, a fin de superar las limitaciones de las técnicas anteriormente expuestas. Para ello, plantea la impresión 3D de nanopartículas de dióxido de titanio basada en el sinterizado químico.

Objetivo 1 Impresión 3D de nanotitania sin aglutinantes

- 1.1 Estudio de la reología de las pastas de nanopartículas de TiO_2
- 1.2 Estudio del sinterizado químico como mecanismo de unión entre partículas y análisis de las condiciones mínimas para su consecución
- 1.3 Estudio paramétrico para la impresión 3D de monolitos
- 1.4 Evaluación de la actividad fotocatalítica y su aplicación en la degradación de acetaldehído

En segundo lugar, se establece como objetivo la optimización del proceso, mediante el estudio de la influencia de las diversas variables intervinientes en el proceso, dentro del rango de condiciones mínimas establecidas con anterioridad. Al mismo tiempo, es necesario el estudio de repercusión que tienen las modificaciones analizadas en la actividad fotocatalítica.

Objetivo 2 Mejoras del proceso de impresión 3D

- 2.1 Estudio de la influencia de la dosificación
- 2.2 Estudio de la influencia del post-tratamiento
- 2.3 Influencia de las modificaciones sobre la actividad fotocatalítica

En tercer lugar, se establece como objetivo el desarrollo de aplicaciones fotocatalíticas para fachadas mediante la tecnología de impresión 3D desarrollada, así como la evaluación de las limitaciones que presenta y los beneficios respecto a soluciones existentes.

Objetivo 3 Estudio de aplicabilidad sobre superficies

- 3.1 Evaluación de la compatibilidad con materiales de construcción
- 3.2 Comparativa de impresión 3D y con morteros fotocatalíticos

Por último, dada la posible utilización de la impresión 3D de fotocatalizadores con otras finalidades distintas, se plantea su aplicabilidad en el sector energético. Para ello, es necesario es estudio de metodología para la incorporación de nanopartículas de oro y la evaluación de la actividad de fotorreformado de etanol para la producción de hidrógeno.

Objetivo 4 Estudio de la aplicabilidad a la producción de hidrógeno

- 4.1 Estudio de métodos y variables para la incorporación de nanopartículas preformadas de oro
- 4.2 Evaluación de la actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno mediante fotorreformado de etanol

3 Impresión 3D de catalizadores estructurados de TiO_2 para procesos fotocatalíticos de purificación de aire

3.1 Introducción

El dióxido de titanio se lleva utilizando décadas para diferentes procesos catalíticos y fotocatalíticos. Para ello, se incorpora en forma de nanopartículas ya sea en polvo o sobre soportes en reactores de diferentes tipologías. Debido a las ventajas que supone, el uso de catalizadores soportados sobre microestructuras ha ido ganando fuerza durante las últimas décadas. El uso de monolitos o

estructuras de microcanales presentan bajas pérdidas de presión, una buena transferencia de masa y estabilidad de los procesos.

La incorporación de las nanopartículas sobre las superficies de los soportes, ya sea por impregnación o por formación in situ de las nanopartículas a partir de precursores, es limitada. Los monolitos habitualmente utilizados, metálicos o cerámicos, presentan buenas prestaciones mecánicas y térmicas, pero debido a su baja porosidad y/o rugosidad, la carga de catalizador que pueden incorporar es limitada. Por otra parte, más notable en el caso de los monolitos cerámicos, su fabricación por procesos de extrusión limita su diseño, limitando así la mejora y optimización de los procesos catalíticos.

Con el objetivo de superar estas limitaciones, ya a finales de la década de los 80 se comenzó a trabajar sobre las pastas de TiO_2 y su reología con la finalidad de producir catalizadores estructurados de formas más complejas mediante inyección. Los problemas durante el proceso de extrusión eran notables debido principalmente a la coagulación. Para solucionar estos problemas, la compañía francesa Rhone-Poulenc utilizó la adición de un ácido junto con las nanopartículas de titanio y el agua. Éste en contacto con las partículas, las ioniza con una superficie de H^+ consiguiendo que las partículas se repelan entre ellas [136]. Tras la inyección, los catalizadores se someten a tratamientos térmicos de alta temperatura para sinterizar las partículas y obtener la cohesión definitiva. Dicho proceso de sinterizado, conlleva la pérdida de superficie e imposibilita la presencia de fases más activas, pero menos estables de TiO_2 , como la anatasa.

En la actualidad, se estudia la posibilidad de fabricar mediante impresión 3D estructuras de catalizadores activas en lugar de utilizar soportes inertes y aumentar la complejidad de las estructuras para mejorar diferentes parámetros del proceso. Para ello, las tecnologías de impresión 3D utilizadas presentan diversas limitaciones.

Las tecnologías basadas en polímeros, como son la estereolitografía (SLA), el modelado por deposición fundida (FDM) o la inyección de aglutinante (Binder Jetting), presentan limitadas actividades fotocatalíticas causadas por el bloqueo de la superficie del catalizador por los polímeros, o necesitan tratamientos térmicos elevados para la eliminación de estos. Ejemplos de la utilización de

estas tecnologías son los trabajos realizados por Kanehira *et al.* [127] y Skorski *et al.* [124]. Por otra parte, las tecnologías basadas en el sinterizado del material, como la fusión de lecho en polvo, conllevan la drástica reducción de la superficie debido al sinterizado de las partículas, reduciendo así la superficie disponible para que la reacción fotocatalítica tenga lugar. Ejemplo de la utilización de esta tecnología es el trabajo realizado por Maleksaeedi *et al.* [128].

Las técnicas de extrusión directa de material o escritura directa de tinta (DIW) son adecuadas para trabajar sin polímero, utilizando el comportamiento viscoso de la tinta o el secado para mantener la forma impresa. Duoss *et al.* [133] desarrollaron diferentes tintas sol-gel para el ensamblaje de escritura directa de óxidos con micro-patrones, uno de ellos para TiO₂. Se basa en compuestos organometálicos que requieren altas temperaturas (más de 500°C) para la conversión de total a óxido metálico. Recientemente, Torres-Arango *et al.* [134] desarrollaron una innovadora metodología DIW para producir películas de TiO₂ sobre sustratos flexibles con temperaturas más bajas, evaluando los efectos de la adición de polímeros sobre las propiedades reológicas de las tintas Ti-orgánicas/TiO₂.

La complejidad de estos procesos, junto con las temperaturas medianamente elevadas, así como la reducción de la superficie por los mecanismos de unión, limita su aplicabilidad y/o actividad. Por ello, es necesario continuar estudiando vías que permitan la impresión 3D de nanopartículas de TiO₂ sin aglutinantes, mediante procesos sencillos y de baja temperatura para maximizar la actividad, al mismo tiempo que se amplía el abanico de los sustratos compatibles, mejorando así su versatilidad antes diversas aplicaciones.

Este trabajo explora el concepto de monolitos de nanotitania de impresión en 3D sin aglutinante para aplicaciones fotocatalíticas. El mecanismo detrás de la fórmula estudiada se basa en los procesos de sinterización química y fue teorizado por Kijitori [137]. Este enfoque se basa en la formación de puentes de oxígeno entre nanopartículas de TiO₂ en medio ácido a bajas temperaturas. Park *et al.* [138] utilizó este enfoque para la fabricación de películas de titania con células solares sensibilizadas con colorante (DSSC) sobre soporte de plástico. Además, Li *et al.* [139] demostraron con éxito la sinterización química de nanopartículas de dióxido de titanio de 5 nm y 21 nm.

3.2 Materiales y metodología

3.2.1 Preparación de pastas

El óxido de titanio (IV) comercial en polvo Aeroxide® P90 (tamaño de partícula de 13 nm, anatasa al 70-80 %, rutilo de 20-30 %, superficie específica de 90 m²/g) se ha utilizado como material de base para la preparación de pastas extruibles. Con el fin de evitar la contaminación y las reacciones químicas no deseadas, solo se utilizaron recipientes y utensilios de vidrio, polipropileno o PTFE.

Para la preparación de pastas, se comenzó preparando soluciones de ácido clorhídrico (HCl 37 %, Panreac) de concentración requerida para obtener una solución de pH conocido. Se pesó la cantidad correspondiente de polvo de nanopartículas de TiO₂ y se añadió de forma escalonada a la solución y se mantuvo mezclando hasta que se logró la homogeneización (es decir, no se observó la presencia de agregados). Una vez obtenida la pasta se introdujo en una jeringa, evitando la formación de burbujas de aire.

Para el análisis del comportamiento reológico de las pastas se utilizó el extrusor de impresión, el cual puede ejercer una fuerza máxima de 125 N y una punta de diámetro 580 µm. En los casos en los cuales la viscosidad de la pasta es alta y la fuerza necesaria a ejercer por el pistón para que esta sea extruida es superior al límite del equipo, el motor de pasos salta y la pasta no es extruida. De esta forma, mediante la variación de las dosificaciones, podemos conocer los límites de aplicabilidad por la variación de la viscosidad en función de la solución utilizada y el contenido de sólidos.

3.2.2 Estudio de las condiciones mínimas para la sinterización química

Conjuntamente con una reología compatible con la impresión 3D, es necesario el conocimiento de las condiciones mínimas para que el mecanismo de unión, la sinterización química, tenga lugar y asegurar que esta sea suficientemente extensiva para dar la estabilidad.

El pH de la solución inicial no solo afecta a la reología, sino que, por ser fuente de protones que formarán parte del mecanismo, también condiciona este último. La densidad de protones por unidad de superficie, influye en la probabilidad de formación de los enlaces, y esta a su vez, en la resistencia de las uniones entre nanopartículas.

Se analizó la estabilidad de los sólidos obtenidos a partir de pastas de diferentes pH y tratamientos térmicos a diversas temperaturas. Para ello, las muestras se introdujeron en soluciones ácidas, neutras y básicas. Tras 24h, se analizó la integridad de las muestras. En caso de obtener un resultado satisfactorio, se mantuvieron en la solución para la obtención de datos a largo plazo.

3.2.3 Estudio paramétrico e impresión 3D

Para la impresión 3D, se dispuso de una impresora 3D BCN3D+® modificada con un extrusor de pastas de doble cabezal y una precisión de posicionamiento horizontal y vertical de $\pm 50 \mu\text{m}$ y $\pm 100 \mu\text{m}$, respectivamente (Figura 3.1 y 3.2).

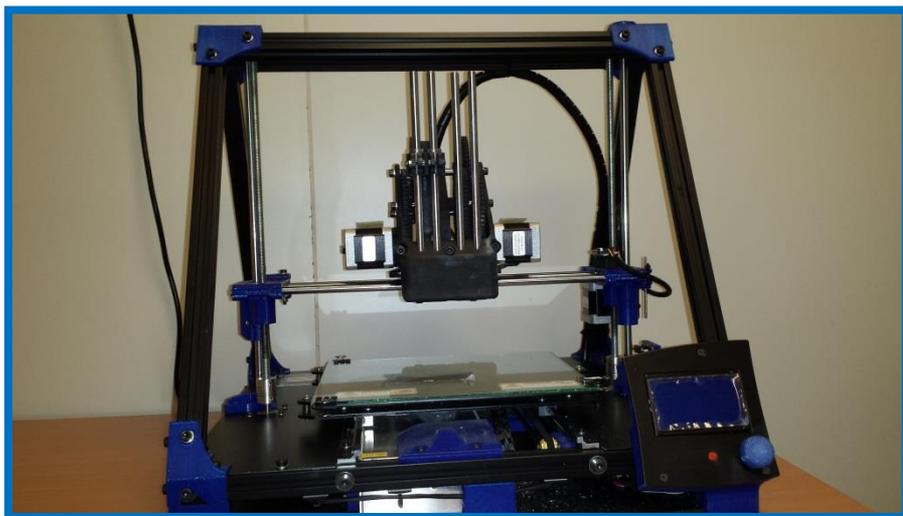


Figura 3.1 Impresora 3D BCN3D+®.

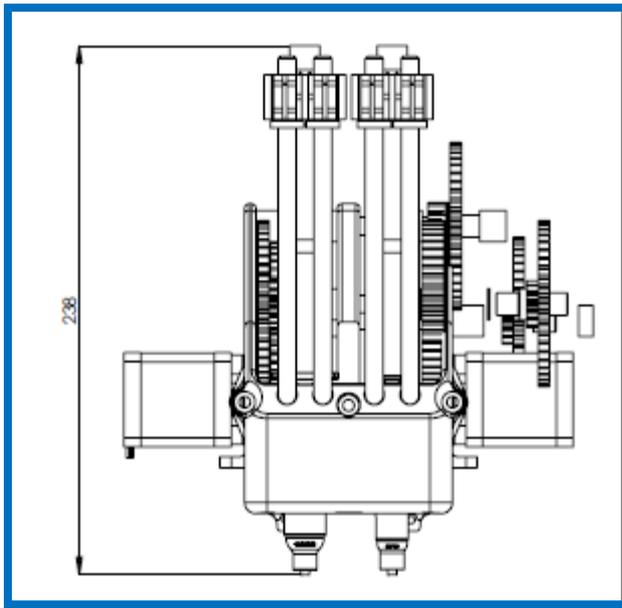


Figura 3.2 Plano de detalle del extrusor Dual Paste Extruder.

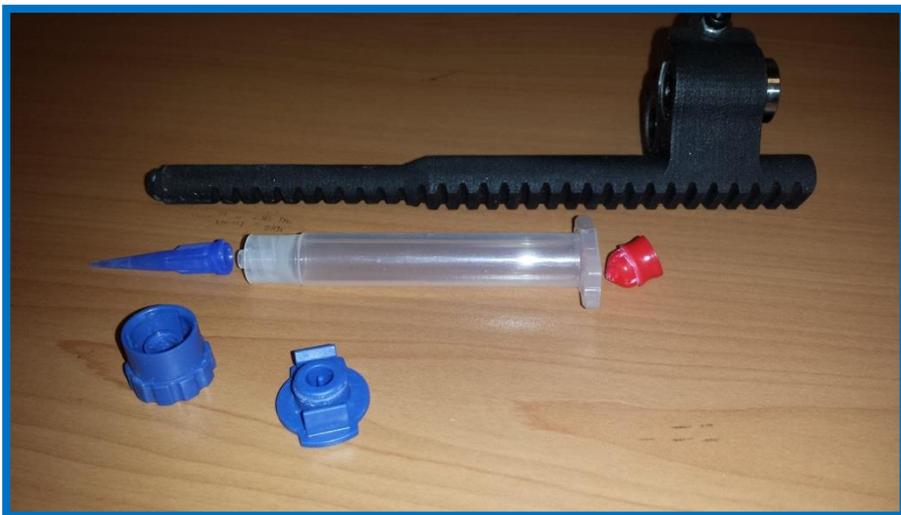


Figura 3.3 Punta, jeringa, cabeza de pistón y émbolo.

Los diseños de los monolitos se llevaron a cabo con un paquete de software de CAD y se exportaron para generar archivos de estereolitografía (.STL). Estos archivos se utilizaron para crear archivos G-Code de impresión 3D a través del programa de libre acceso Slic3r. Mediante este programa, el diseño en 3D se transforma en capas y estas a su vez en hilos en función de los parámetros establecidos. Para una correcta impresión, se realizó un estudio paramétrico de los más significativos, los cuales se exponen a continuación en la tabla 3.1.

Los parámetros se estudiaron mediante la preparación de los archivos correspondientes y su impresión. Tras el análisis del proceso y del origen de los defectos detectados para valores sucesivos, se establecieron los valores o rangos óptimos para la correcta impresión de las pastas.

Una vez establecidos los parámetros, se imprimieron diversos diseños con las pastas de TiO₂. Para ello, el extrusor de pasta estaba equipado con una jeringa de polipropileno y puntas de 580 μm de diámetro. Los diseños se imprimieron con éxito sobre una película de PTFE en lugar de directamente sobre la cama de vidrio, para así evitar el deslizamiento de la pasta y posibilitar el post-tratamiento sin la manipulación de la pasta blanda.

Tabla 3.1 Principales parámetros para la impresión 3D por extrusión directa de material.

Grupos parámetros	Parámetros
Velocidad	Velocidad general
	Velocidad detalles
	Velocidad desplazamiento
Extrusión	Diámetro de punta
	Diámetro interior de jeringa
	Multiplicador de extrusión
Retracción	Longitud de retracción
	Levantamiento en Z
	Velocidad
	Extrusión extra después de retracción
	Desplazamiento mínimo para retracción
	Retracción en cambio de capa (S/N)
	Limpieza durante retracción (S/N)
Solo retraer al cruzar perímetros	
Diseño	Altura de capa
	Altura de primera capa
	Capas verticales
	Capas horizontales
	Evitar cruzar perímetros (S/N)
	Posición de junta (Alineado/Cercano/Aleatorio)
	Perímetros externos primero (S/N)
	Superposición entre perímetros y relleno
	Densidad de relleno
	Patrón de relleno
Anchura de hilo	

3.2.4 Caracterización química y mineralógica

La caracterización por difracción de rayos X (XRD, X Ray Diffraction) se llevó a cabo con un instrumento Bruker D8 Advance equipado con un cambiador rotativo de muestras de 9 posiciones y una cabeza de goniómetro con capilar giratorio para mediciones de difracción de polvo. DRX se utilizó para la identificación y cuantificación de las fases cristalinas del material inicial y las pastas después de diferentes post-tratamientos. Las fracciones de anatasa y fase rutilo se calcularon siguiendo el método descrito por Fu *et al.* [140] (ecuación 3.1). El tamaño de partícula se calculó usando el método de Scherrer (ecuación 3.2) que relaciona el tamaño de partícula con el ancho de los picos de difracción.

Fórmula establecida por Fu *et al.* [140] para el análisis de fase cristalina.

$$\% \text{Rutilo} = 1 / (1 + (A / (R \cdot 0.884))) \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3.1}$$

Donde,

A es el área del pico de anatasa y R es el área del pico de rutilo. El número 0.884 es un coeficiente de dispersión.

La determinación del tamaño del cristal se realizó usando la ecuación de Scherrer.

$$\tau = (K\lambda) / (\beta \cos\theta) \quad \text{Ecuación 3.2}$$

Donde,

τ es el tamaño de partícula principal

K es un factor de forma adimensional

λ es la longitud de onda de rayos X

β es la línea que se ensancha a la mitad de la intensidad máxima (FWHM) en radianes

θ es el ángulo de Bragg en grados

Se realizaron identificaciones de fase complementarias con un microscopio Raman confocal Renishaw® inVia™ Qontor®. La configuración de Raman consiste en un láser (a 532 nm con una potencia de salida nominal de 100 mW) dirigido a

través de un microscopio (un microscopio Leica DM2700 M adaptado) a la muestra, después de lo cual se recoge la luz dispersa y se dirige a un espectrómetro con 2400 líneas por rejilla milímetro. El tiempo de exposición fue de 0.5 segundos, la potencia del láser se ajustó al 1% de su potencia de salida nominal y cada espectro se recolectó con 9 acumulaciones.

Se utilizó un espectrómetro UV-visible-NIR (Shimadzu 3600) con software de sonda UV para el análisis fotométrico de sólidos en el rango de 300-600 nm. El instrumento está equipado con una esfera integradora ISR 3100 para medir la reflectancia difusa y caracterizar las propiedades ópticas de las muestras.

Se usó una estación Zeiss Neon40Crossbeam equipada con un equipo fuente de electrones de emisión de campo para la microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy). Las imágenes se obtuvieron a un potencial de aceleración constante de 5 kV.

Las superficies de las muestras se analizaron con el objetivo de detectar la señal de enlaces entre partículas, los posibles cambios superficiales y el dopaje del TiO₂ como consecuencia de la sinterización química con ácido y su correlación con los resultados de la reflectancia difusa UV-Vis. Los análisis de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) se realizaron en un sistema SPECS™ equipado con una fuente de ánodo XR50 que funciona a 150 mW y un detector Phoibos 150 MCD-9. La energía de paso del analizador hemisférico se ajustó a 25 eV y el paso de energía se ajustó a 0.1 eV. Los valores de energía de unión (BE, Binding Energy) se refieren al pico de C 1 a 284,8 eV

3.2.5 Caracterización de la actividad fotocatalítica

Se realizaron pruebas fotocatalíticas con el objetivo de cuantificar la capacidad de eliminación de COV de monolitos impresos en 3D. Según Guenther, se cree que el metanol, el etanol, la acetona y el acetaldehído son los COV oxigenados con las mayores tasas de emisión global y tienen un impacto significativo en la composición química de la atmósfera [141]. De estos compuestos más representativos de los COV presentes en el aire, se estudiará la capacidad de degradación del acetaldehído, por tratarse de uno de los más dañinos para la salud.

El sistema fotocatalítico está compuesto por una fuente de aire sintético, un controlador de flujo másico, burbujeador, fuente de luz UV, reactor y cromatógrafo de gases. Las muestras se mantuvieron en un reactor con una junta tórica para garantizar un flujo continuo de aire sintético de 20 ml/min a través de un burbujeador con diferentes contenidos de agua destilada-acetaldehído. Los monolitos fueron iluminados por cuatro LEDs UV (365 nm), generando una radiación de 84 mW/cm² en la entrada de los monolitos. La salida del reactor se conectó a un cromatógrafo de gases Agilent 490 Micro equipado con columnas MS 5 Å, Plot U y Stabilwax para un análisis completo y directo de los productos (Figura 3.4 y 3.5).



Figura 3.4 Reactor fotocatalítico.

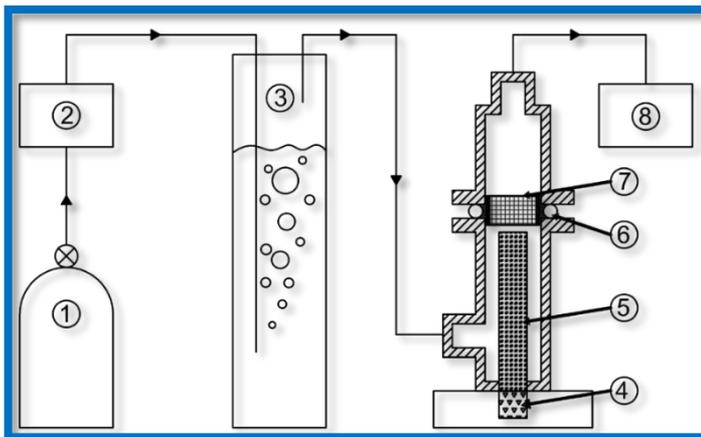


Figura 3.5 Esquema del sistema para la caracterización de la actividad fotocatalítica, donde: 1) Bombona de aire sintético 2) Controlador de flujo 3) Burbujeador 4) LEDs UV 5) Vidrio de cuarzo 6) Junta tórica 7) Muestra 8) Cromatógrafo de gases.

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Comportamiento reológico

Se prepararon pastas de dióxido de titanio añadiendo polvo de nanopartículas a una solución acuosa de pH que oscilaba entre 0 y 7. Para obtener viscosidades imprimibles, se tuvieron que usar diferentes relaciones sólido/líquido en función del pH de la solución, como se muestra en la figura 3.6. Las barras representan el rango de incertidumbre, limitado superiormente por la no extruibilidad e inferiormente por la extruibilidad estable. Los valores dentro del rango de incertidumbre presentan comportamiento variable, con extruibilidad parcial o con baja repetitibilidad.

En una solución acuosa neutra, TiO_2 forma grupos hidroxilo en la superficie. La preparación de pastas con una alta relación sólido/líquido es difícil a pH casi neutro, ya que las fuerzas de repulsión entre las partículas son demasiado débiles (potencial Zeta cercano a cero, figura 3.7) y, en consecuencia, la suspensión no puede mantener la baja viscosidad necesaria para hacer la pasta extruible.

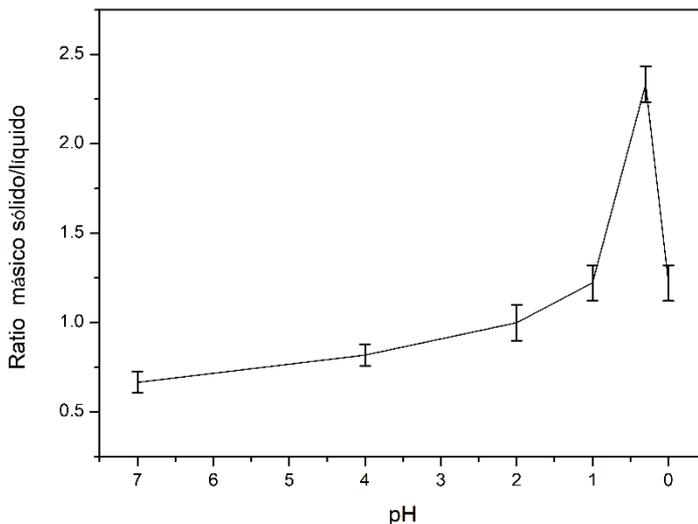


Figura 3.6 Ratio sólido/líquido máscico extruible para diferentes pH de solución de HCl. Las barras representan el rango de incertidumbre, en el cual la extrusión no es estable, limitado superiormente por la imposibilidad de obtener la extrusión e inferiormente por el comportamiento estable.

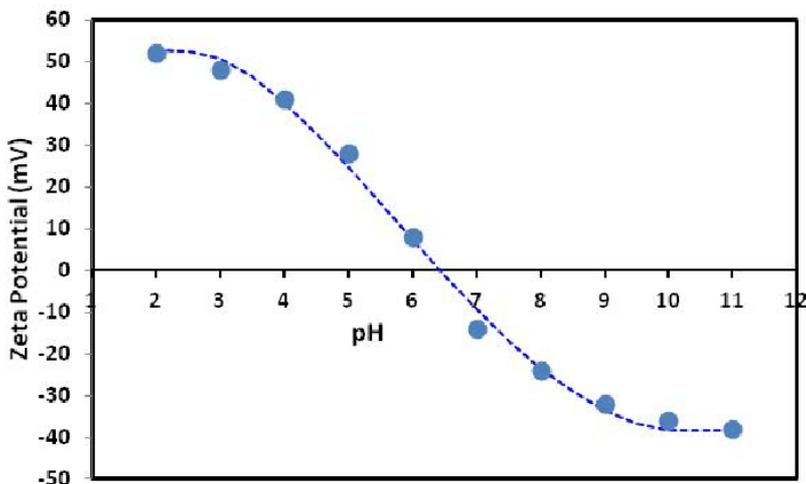


Figura 3.7 Potencial Zeta del TiO_2 en función del pH de la solución, extraída de Köneço *et al.* [142].

A pH inferiores al punto isoeléctrico, normalmente situado a pH 5.8-7.5, la superficie del dióxido de titanio se protona, formando grupos hidronio de carga positiva en la superficie. [143] La adición de un ácido fuerte, conlleva que los protones H^+ liberados por la disociación del ácido en la solución se incorporen a los grupos hidroxilo presentes en la superficie de las nanopartículas (figura 3.8). De esta forma, a medida que el pH de la solución desciende la superficie va cargándose positivamente por la formación de grupos hidronio $Ti-O-H_2^+$, es decir, el Potencial Zeta se desplaza hacia valores positivos.

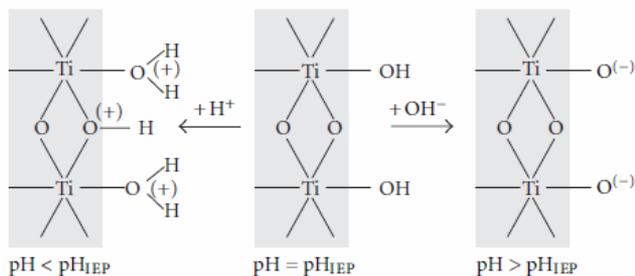


Figura 3.8 Esquema simplificado de la protonación y la desprotonación de la superficie hidroxilada del TiO_2 , que conduce a una red positiva y negativa carga en la superficie, respectivamente, extraída Beranek [143].

Esto resulta en una repulsión entre partículas y una disminución posterior de la viscosidad de la suspensión. Como se muestra en la figura 3.6, el contenido máximo de titanía se alcanza cuando el pH de la solución es alrededor de 0.3 (0.5 M HCl). De ese modo, la relación entre sólido/líquido se puede aumentar a pH más bajo, reduciendo de esta forma la retracción y por consiguiente, facilitando el post-tratamiento térmico del material impreso.

3.3.2 Sinterización química

La sinterización química o *chemical sintering*, es un mecanismo propuesto por Kijitori *et al.* [137] (figura 3.9), en el cual las nanopartículas de TiO_2 pueden interconectarse cuando ocurre la deshidratación de los grupos hidroxilo de la superficie y se forman puentes de oxígeno a temperaturas superiores o cercanas a 135°C.

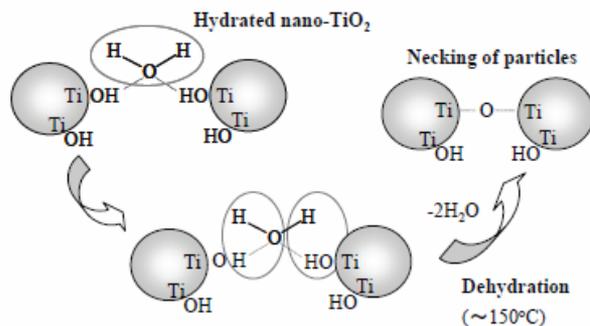
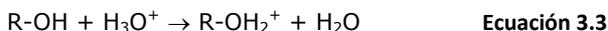


Figura 3.9 Mecanismo de conexión entre partículas de TiO₂ nanocristalino dispersadas en agua y cuyas superficies están bien cubiertas con grupos hidroxilo, mediante la deshidratación de los grupos hidroxilo bajo calentamiento a 120-150 °C, propuesto por Kijitori *et al.* procede como se esquematiza ilustrado en la figura. Extraída de Kijitori *et al.* [137].

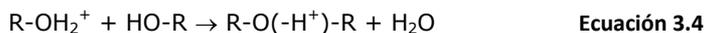
Li *et al.* [139] probó la efectividad del sinterizado químico y logró usar partículas de 5 nm (denominadas "nano-pegamento") para unir esferas de 21 nm, aparentemente como resultado de la formación de puentes de oxígeno entre nanopartículas de titanía más grandes y más pequeñas.

Dada la acidez de la solución necesaria y la carga positiva de la superficie de las nanopartículas (Figura 3.7 y 3.8), en este trabajo se propone un nuevo mecanismo más acorde a dichas condiciones. Este mecanismo, parece ser un mecanismo análogo a la deshidratación de alcoholes (reacción de deshidratación bimolecular) catalizados por ácidos para la formación de éteres, mediante la formación de un puente de oxígeno entre dos alcoholes deshidratados. Este mecanismo consta de tres etapas:

- 1) En primer lugar, un equivalente de alcohol se protona a su ácido conjugado, para formar un grupo hidronio.



- 2) A continuación, otro equivalente del alcohol ahora puede realizar un ataque nucleofílico en carbono, lo que conduce al desplazamiento de OH₂ y a la formación de un nuevo enlace C-O.



- 3) El paso final es la desprotonación del producto con otro equivalente de disolvente, dando como resultado el producto de éter.



Análogamente al mecanismo de deshidratación bimolecular, en el caso de la sinterización química, parte de los grupos hidroxilo de la superficie de las nanopartículas de TiO₂ son protonadas, formando grupos hidronios en superficie (Figura 3.10). A una temperatura próxima a 135°C, estos grupos hidronio comenzarían a ser desorbidos, generando vacantes de oxígeno. Estas vacantes de oxígeno, serían cubiertas por grupos hidroxilo de la partícula adyacente, generando un puente de oxígeno tras la liberación del protón restante.

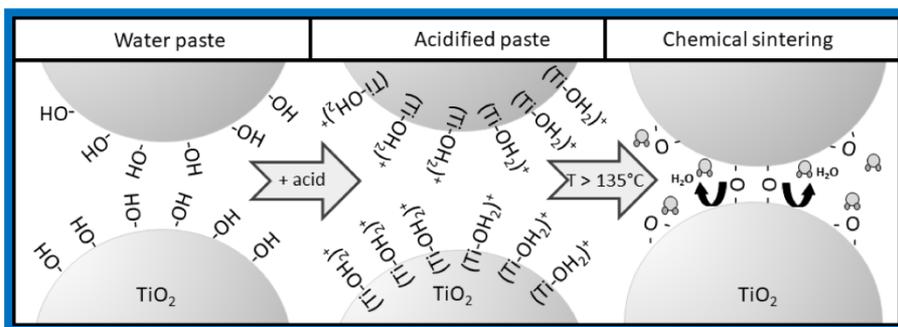


Figura 3.10 Esquema del proceso de sinterizado químico.

Para el análisis de las condiciones mínimas para que la sinterización química tenga lugar y la formación de puentes de oxígeno sea suficiente para garantizar la estabilidad de las impresiones, se realizó un estudio combinado entre pH de la solución y temperatura.

Para ello, se prepararon pastas con soluciones de diferentes pH (entre 0 y 7) y se trataron térmicamente durante 12 horas (entre temperatura ambiente y 400°C). Posteriormente, las muestras se introdujeron en soluciones acuosas ácidas, básicas y neutras para observar si la resuspensión de la nanopartículas tenía lugar. En la figura 3.11 se muestra el comportamiento de las muestras en función de la combinación de parámetros con las que se prepararon.

En primer lugar, cabe destacar que las muestras preparadas con soluciones más neutras, pH 4 y 7, indistintamente de la temperatura a la que fueron tratadas, presentaron resuspensión de las nanopartículas. Al introducir las muestras en la solución, esta se convirtió en un coloide blanco, lo cual es indicativo de que el mecanismo lo tuvo lugar o su influencia fue despreciable.

En el caso de las muestras preparadas con mayor concentración de ácido, su comportamiento fue idéntico a las muestras menos ácidas, si la temperatura de tratamiento se encontraba entre la ambiental y los 100°C. Este comportamiento, es acorde al mecanismo propuesto, en el cual la formación de los puentes de oxígeno tiene lugar a temperaturas superiores a los 135°C aproximadamente.

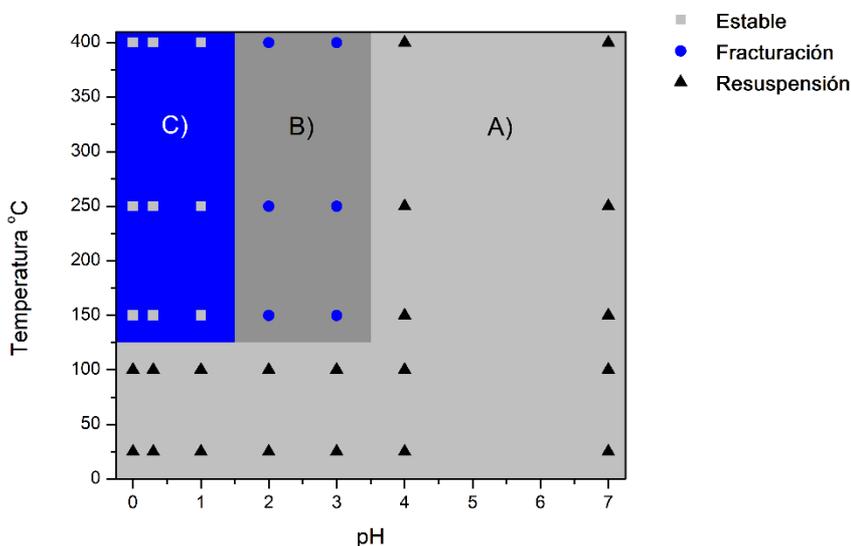


Figura 3.11 Comportamiento de las pastas en función del pH y la temperatura del tratamiento térmico utilizado: A) Resuspensión B) Fracturación C) Estable.

A temperaturas iguales o superiores a los 150°C se observó un cambio, ya que las muestras no se resuspendieron, lo cual es indicativo de que efectivamente, el mecanismo de sinterizado químico tiene lugar. Al mismo tiempo, el comportamiento difiere entre las muestras preparadas con pH muy bajo y las preparadas con soluciones de acidez media. Las muestras de pH 2 y 3, presentaron una fracturación brusca a los pocos segundos de ser sumergidas en

las soluciones, mientras que las más ácidas no presentaron rotura alguna. Tras la fractura, las muestras quedaban formadas por granos o trozos, siendo estos mayores para las muestras de pH 2 que en caso de las muestras de pH 3. Dicha tendencia apunta a que la densidad de los puentes de oxígeno formados es otro parámetro a tener en cuenta. Cuanto mayor sea el número de enlaces formados, mayor será la fuerza de unión entre las nanopartículas. A medida que la acidez es mayor, la cantidad de enlaces será mayor, soportando mejor la tensión superficial tras entrar en contacto con la solución. Por tanto, a mayor acidez, mayor resistencia, siendo necesario el uso de una solución de pH 1 o menor junto con una temperatura superior a los 135°C para que la formación de los puentes de oxígeno tenga lugar y su número sea suficiente como para soportar las tensiones y evitar la fractura en contacto con una solución.

En cuanto a la durabilidad, las muestras que no presentaron fracturación, se mantuvieron intactas tras dos años inmersos en soluciones acuosas tanto ácidas como básicas, así como ante ciclos de inmersión y secado.

3.3.3 Estudio paramétrico e impresión 3D

Tras el análisis de la reología de las condiciones mínimas para el sinterizado químico, se optó por el uso de pH 0.3 y ratio entre sólido/líquido de 2 como dosificación óptima. La solución de 0.5M de HCl es la que admite un máximo de sólidos, el cual se redujo parcialmente para asegurar una extrusión más estable.

Una vez seleccionada la dosificación óptima, es necesario llevar a cabo un estudio paramétrico para ajustar el comportamiento reológico de la pasta a los diversos pasos que tienen lugar durante la impresión y limitaciones sobre el diseño que vienen establecidos por la pasta.

En primer lugar, se comienza por establecer los parámetros de velocidad y extrusión. La **velocidad de impresión general y de detalle** se redujeron en comparación con otras tecnologías, ya que, debido a la lentitud de los procesos de secado, las altas causan deformaciones sobre el material previamente impreso. Además, debido a la alta viscosidad de la pasta, las velocidades elevadas suponen un mayor estrés sobre extrusor. La **velocidad de desplazamiento**, es decir, los desplazamientos durante los cuales no se extruye material, se

redujeron de 100 a 30 mm/s ya que el conjunto de extrusión, modificado respecto a las impresoras comerciales hasta el momento, tiene un mayor peso y en consecuencia genera vibraciones mayores.

En parámetros de extrusión, el **diámetro del filamento**, en este caso por tratarse de extrusión directa de material se trabaja con jeringa en lugar de filamento, viene establecido por el diámetro interior de la jeringa. En este estudio, se ha trabajado con materiales de la gama Optimum de la compañía Nordson EFD. Las jeringas que se han utilizado son de 3 cm³, junto con pistones ajustados debido a la alta viscosidad de la pasta. Las puntas utilizadas son de la tipología SmoothFlow, ya que las puntas tipo aguja se obstruyen con facilidad. El parámetro **multiplicador de extrusión**, permite aumentar o reducir el volumen de material extruido respecto al teórico. En este caso, se elevó un 10% para asegurar el flujo de material, ya que, debido a la alta viscosidad y la finura de la punta, es necesario alcanzar una presión interna antes de que se produzca la extrusión, lo cual conlleva una reducción de la extrusión respecto a la teórica.

Tabla 3.2 Parámetros de velocidad y extrusión para la dosificación optimizada.

Grupos parámetros	Parámetros	Valor/Rango
Velocidad	Velocidad general	16 mm/s
	Velocidad detalles	2 mm/s
	Velocidad desplazamiento	30 mm/s
Extrusión	Diámetro de punta	580 μm
	Diámetro interior de jeringa	9.5 mm
	Multiplicador de extrusión	1.10

El correcto ajuste de los parámetros de retracción es de gran importancia para evitar que se acumule material en la punta durante los desplazamientos en vacío, es decir sin extrusión de material, y que este pueda tocar, desplazar y distorsionar el material previamente impreso. Al mismo tiempo, un correcto ajuste permite que la reanudación de la extrusión tenga lugar sin excesos de material (Figura 3.12). La alta viscosidad de la pasta conlleva la acumulación de altas presiones en la punta, lo que conlleva que a pesar de que el pistón se

detenga, el material siga fluyendo para la reducción de dicha presión. Por ello, se establece una **longitud retracción** de 1 mm a una **velocidad** de 2 mm/s, para que la relajación de la presión de la punta sea hacia el interior, evitando la extrusión indeseada de material. A pesar de que esto evita casi en su totalidad el proceso, siempre tiene lugar pequeñas acumulaciones en la punta, y para que este material no entre en contacto con la impresión pudiendo deformarlo, se incorpora un **levantamiento de Z** de 1 mm cada vez que tiene lugar la retracción.

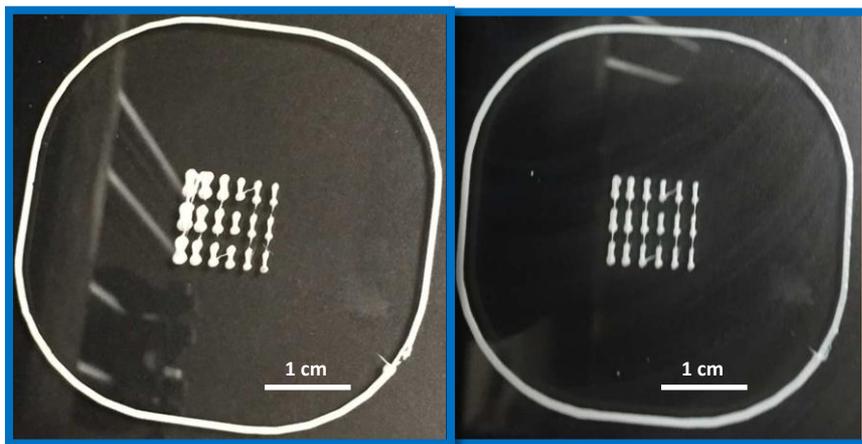


Figura 3.12 Impresión de líneas discontinuas con diferentes ajustes paramétricos, a) overflow progresivo b) homogéneo.

Tabla 3.3 Parámetros de retracción para la dosificación optimizada.

Grupos parámetros	Parámetros	Valor/Rango
Retracción	Longitud de retracción	1 mm
	Levantamiento en Z	1 mm
	Velocidad	2 mm/s
	Extrusión extra después de retracción	0
	Desplazamiento horizontal mínimo para retracción	700 μ m (580 + 20%)
	Retracción en cambio de capa (S/N)	No
	Limpieza durante retracción (S/N)	No
	Solo retraer al cruzar perímetros (S/N)	No

Por último, en el grupo de parámetros relacionados con el diseño, algunos de los parámetros juegan un importante papel más allá de su influencia en el diseño. Ejemplo de ello es la **altura de capa**, la cual juega un papel fundamental en la adherencia del material que se está extruyendo con el material anteriormente depositado. Por ello, se establece una altura de capa de 500 micrómetros, un 15% inferior al diámetro de la punta. De la misma forma, la **posición de la junta** es clave. La junta, hace referencia a la posición en la cual la impresión de una capa tiene su inicio y final. Por tratarse de un punto en el cual se extruye tras haberse realizado una retracción y tiene lugar una retracción tras la finalización de la capa, siempre es una zona defectuosa. Su posicionamiento capa tras capa en el mismo lugar, opción Alineado, conlleva la acumulación exponencial del defecto, pudiendo llegar a ser crítico para la impresión. La opción Cercano hace que la junta se vaya desplazando mínimamente respecto a la capa anterior, lo cual tampoco es excesivamente favorable. De esta forma, la mejor opción es el posicionamiento aleatorio, el cual reparte dicho defecto por el perímetro sin que tengan lugar acumulaciones de defecto.

Otro de los parámetros críticos es la **densidad de relleno**. Las densidades altas no suponen ningún problema, ya que los filamentos se extruyen cerca unos de otros, y los filamentos de las capas superiores tiene apoyos cercanos. En cambio, a densidades bajas, la distancia entre filamentos sucesivos es cada vez mayor, lo que conlleva que, en la capa siguiente, el filamento este apoyado en los inferiores, pero cuelgue en el espacio entre ambos. Debido a que el material con el cual se está trabajando, este tiene una resistencia y elasticidad limitadas, y a densidades inferiores al 10% o lo que es lo mismo, distancias entre filamentos superiores a 2.5mm, los filamentos se fracturen durante la impresión y este se realice de forma defectuosa.

Por último, mencionar la **superposición entre el perímetro y el relleno**, el cual es importante para una buena adherencia entre ambos. En el caso de diseños rectangulares, los contactos entre ambas partes siempre tienen lugar de forma perpendicular, y un 15% de superposición es suficiente. En cambio, en diseños circulares con rellenos rectilíneos, el ángulo de contacto entre ambas partes es diferente dependiendo de la posición del filamento, razón por la cual, es

recomendable incrementar la superposición de ambos al 25%, asegurando así una buena adherencia indistintamente del ángulo con el cual hagan contacto.

Tabla 3.4 Parámetros de diseño para la dosificación optimizada.

Grupos parámetros	Parámetros	Valor/Rango
Diseño	Altura de capa	500 μm
	Altura de primera capa	500 μm
	Capas verticales	0-2
	Capas horizontales	-
	Evitar cruzar perímetros (S/N)	Si
	Posición de junta (Alineado/Cercano/Aleatorio)	Aleatorio
	Perímetros externos primero (S/N)	No
	Superposición perímetro-relleno	15-25%
	Densidad de relleno	>10%
	Patrón de relleno	Pref. Rectilíneo
	Anchura de hilo	100%

Haciendo uso de los parámetros descritos y una dosificación de pasta óptima de 0,5 M de HCl y una relación sólido/líquido de 2, se imprimieron con éxito diferentes diseños de monolitos en 3D. Después de la impresión, se llevó a cabo un tratamiento térmico durante 12 horas a 150°C para asegurar la sinterización química. Para evaluar la adaptabilidad a los diferentes diseños, se imprimieron monolitos de diferentes formas, alturas, dimensiones y ancho de los canales internos. Ejemplos de estos se muestran en la figura 3.13.

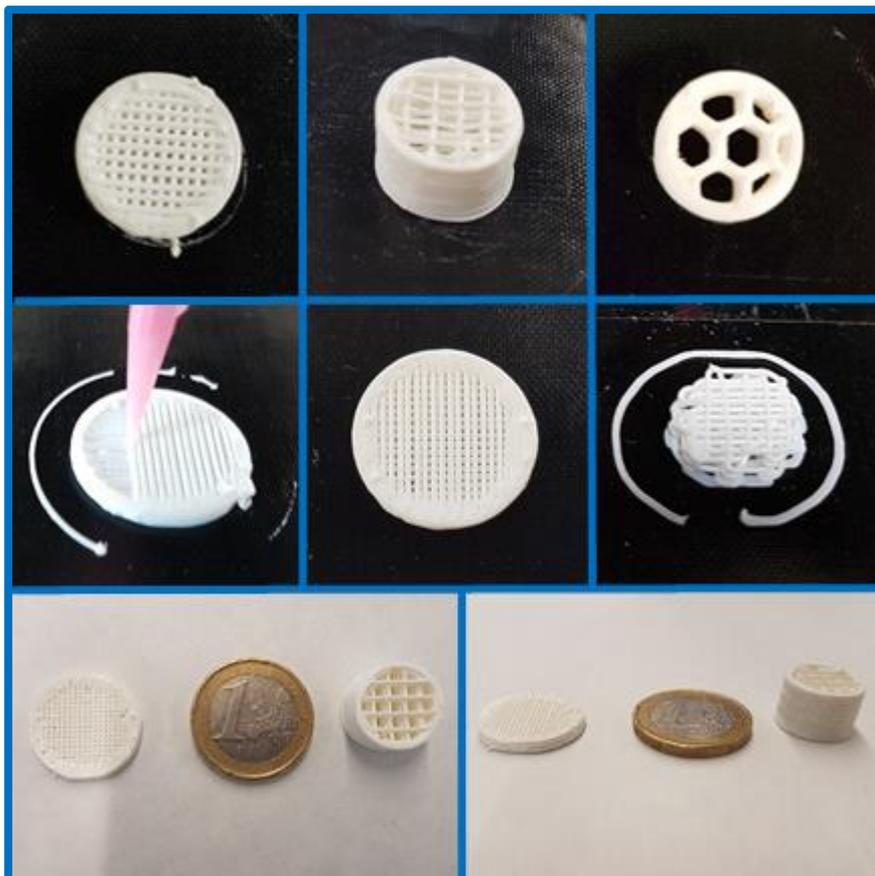


Figura 3.13 Diversos diseños impresos.

3.3.4 Propiedades físico-químicas

El dióxido de titanio utilizado durante este estudio Evonik P90, contiene dos fases cristalinas, anatasa y rutilo, en proporciones 80/20 aproximadamente. A pesar de que el cambio de fase tiene lugar a temperaturas superiores a los 450°C , debido a las condiciones utilizadas, se analizaron las fases cristalinas y el tamaño de partículas por difracción de rayos X. Para estudiar posibles cambios influenciados por la temperatura o la acidez de la pasta, se analizaron las combinaciones de extremas del rango de estudio, es decir, pH 0 y 7 combinadas con tratamientos a temperatura ambiente y 400°C , y se compararon con el material original. Como

se muestra en la figura 3.14, las diferencias entre las muestras no son significativas.

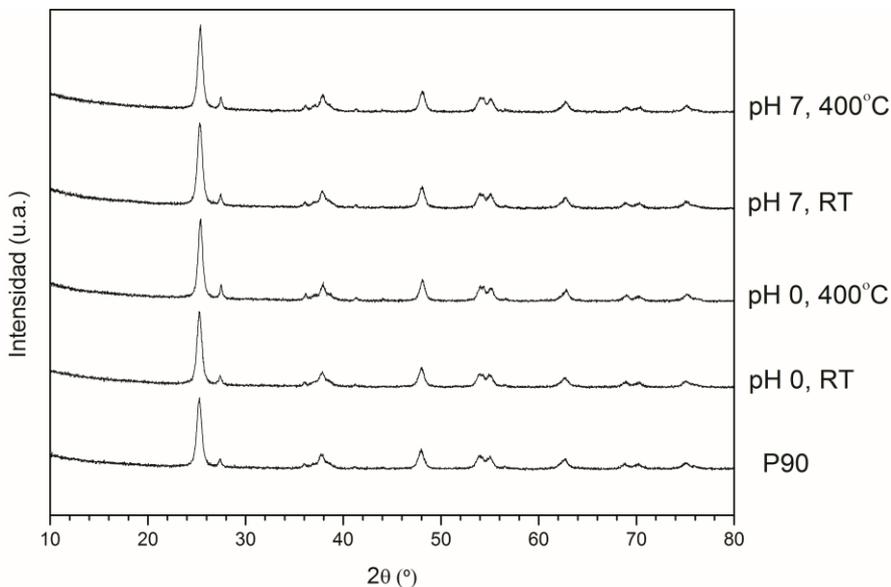


Figura 3.14 Difractogramas del TiO₂ utilizado (P90) y pastas preparadas con soluciones de pH 7 y 0 y tratadas a térmicamente a 400°C o a temperatura ambiente (RT, Room temperature).

En la tabla 3.5, se presentan con detalle el contenido de cada fase calculado por la correlación de Fu *et al.* [140] (Ecuación 3.1) y el tamaño de partícula se estimó por la fórmula de Scherrer (Ecuación 3.2). El polvo de P90 contiene aproximadamente un 80% de anatasa y un 20% de rutilo como se esperaba y un tamaño medio de partícula de alrededor de 12 nm. En el caso de las pastas, se prepararon muestras a valores de pH de 0 y 7 con HCl y agua destilada, respectivamente. Cada conjunto de pastas se trató a 400°C durante 2 horas (rampa de 2°C/min) o se mantuvo a temperatura ambiente.

Tabla 3.5 Contenido de cada fase cristalina y tamaño de partícula del P90 y pastas preparadas con pH 0 o 7 y tratadas a 400°C o mantenidas a temperatura ambiente (RT).

Muestra	% Anatasa	% Rutile	Tamaño de Part. (nm)
TiO ₂ P90	78.7	21.3	12.2
pH0-RT	78.5	21.5	12.4
pH0-400	75.9	24.1	13.4
pH7-RT	77.8	22.2	12.3
pH7-400	77.7	22.3	12.7

Los resultados en la tabla 3.5 muestran que las muestras mantenidas a temperatura ambiente mantienen casi la misma distribución de fase y tamaño de partícula, mientras que el tratamiento térmico produce un ligero aumento en el contenido de rutilo y en el tamaño de partícula. Las pastas ácidas tratadas a 400°C muestran una mayor variación, previsiblemente porque el contenido de ácido estimula el cambio de fase y el aumento del tamaño de partícula. También podría deberse a la heterogeneidad de la fase cristalina o a la cristalización de la fase amorfa contenida en los productos de Evonik, como observaron Ohtani et al [144].

Mediante la microscopía electrónica de barrido, se analizaron la superficie y las dimensiones de los filamentos de muestras impresas en 3D. Estas estaban formadas por cuatro capas, dos perímetros y relleno rectilíneo de 50%. El análisis se realizó sobre una muestra fracturada para analizar posibles diferencias en la distribución de las nanopartículas entre la superficie y la sección de los filamentos. En la figura 3.15 se muestran vistas generales de los perímetros a) y el relleno b) e imágenes de detalle de la superficie de los filamentos c) y de las secciones de los filamentos d).

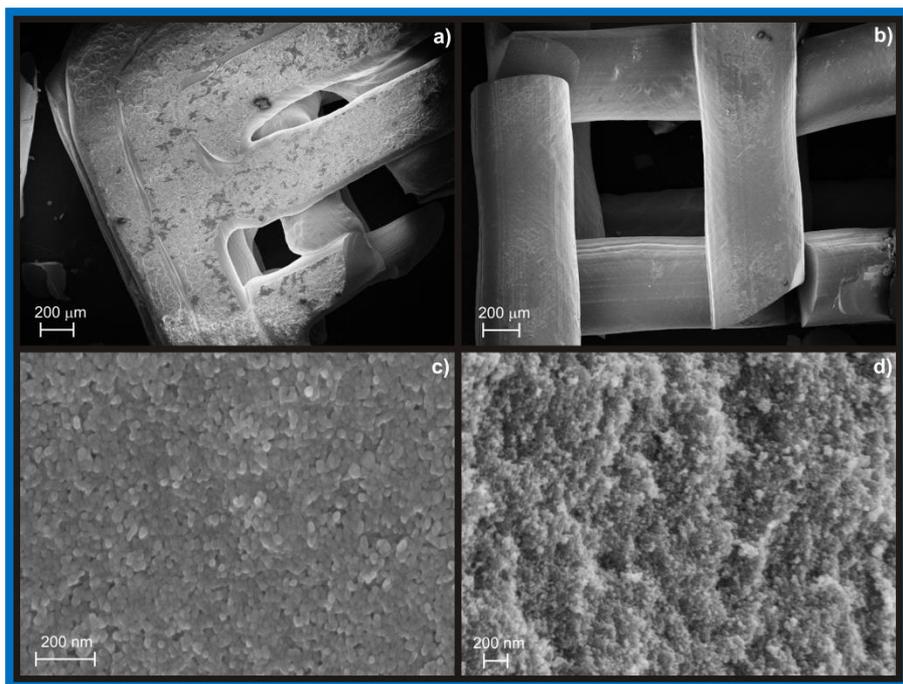


Figura 3.15 Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido.

Los diámetros de los filamentos se midieron en diferentes lugares para evaluar la retracción. Las pastas de TiO_2 se imprimieron con una boquilla de diámetro de 580 micrómetros, mientras que los valores de diámetro medidos oscilan entre 510 y 540 micras, lo que sugiere una retracción del $10 \pm 2\%$, lo cual es acorde con las mediciones de contracción macroscópica.

Los espectros Raman de la muestra de polvo P90 y una película impresa en 3D se compararon con el objetivo de confirmar que la estructura cristalina de las nanopartículas de titania permanece sin cambios y la posible presencia de cloro procedente del ácido, así como alguna diferencia en la señal que apuntase a los puentes de oxígeno formados durante el sinterizado químico. Ambas muestras presentan cinco picos característicos de la anatasa en 144, 196, 397, 516 y 640 cm^{-1} y ninguno de rutilo (Figura 3.16). La ausencia de señal de rutilo podría deberse a su menor cantidad con respecto a anatasa. Según Choi *et al.* [145], las

pequeñas variaciones en las posiciones de las vibraciones de las diferentes fases del TiO_2 están asociadas con cambios en los tamaños de partículas. Los resultados coinciden con los obtenidos para ambas muestras y están de acuerdo con los estudios de Choi *et al.* [145], los cuales corresponden con el tamaño de partícula promedio del material P90 (13 nm).

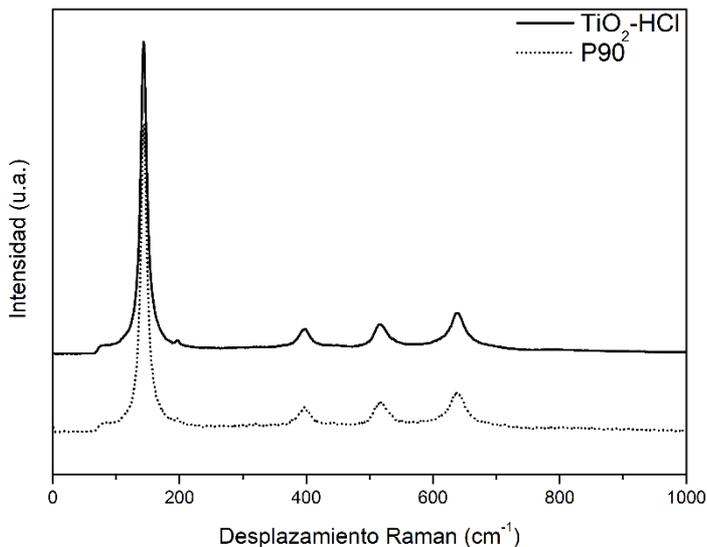


Figura 3.16 Espectros Raman del P90 en polvo y la impresión 3D de TiO_2 -HCl.

Debido a que en la fotocatalisis el proceso fundamental que inicia la reacción es la absorción de los fotones para la generación de la conducción del electrón y el correspondiente hueco que queda, es necesario el estudio de la influencia que tienen las variaciones realizados sobre el catalizador en su capacidad de absorción de luz. Los espectros de absorbancia del polvo de TiO_2 P90 y la lámina impresa de pasta de TiO_2 -HCl se muestran en la figura 3.17. El intervalo de banda para la muestra P90 se calculó siguiendo el método de Kubelka-Munk y se encontró que era de 3.18 eV [146]. Este valor se correlaciona bien con los reportados para una mezcla 80/20 de anatasa/rutilo (3.2 eV / 3.0eV) [14,147]. La muestra impresa muestra un cambio claro a longitudes de onda más altas. Esto conlleva que la impresión muestre una brecha de banda significativamente

menor, de 2.99 eV, sugiriendo fuertemente una actividad potencialmente más alta. Dados los análisis realizados, esta variación podría estar originada por la presencia de cloro (proveniente del HCl) en la superficie de las partículas dando lugar a dopaje inorgánico. Estos resultados indican que el tratamiento con ácido puede ser útil no solo para la sinterización química sino también para la mejora de la absorción de luz visible.

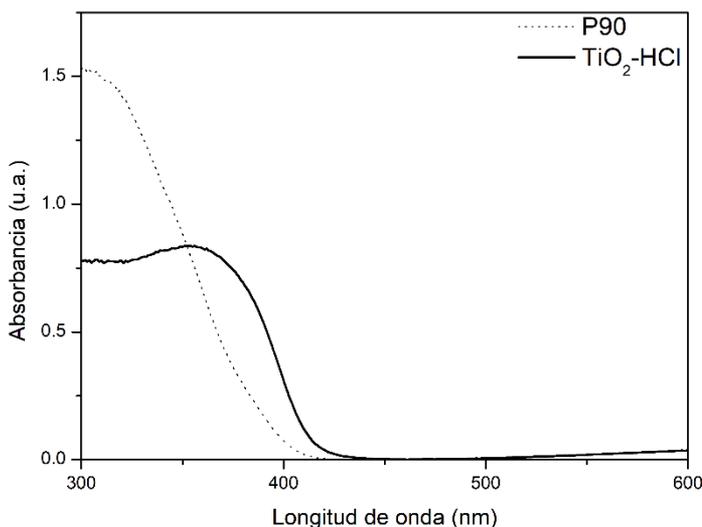


Figura 3.17 Absorbancia del espectro UV-Visible del P90 en polvo y una lámina impresa en 3D de TiO₂-HCl.

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X se usó para la caracterización química de las superficies del material de referencia P90 y una impresión de TiO₂ a fin de analizar el estado de oxidación del titanio, la variación de los grupos hidroxilos debido a las sinterización química y la presencia de cloro que pueda ser la causa del incremento en la absorción de luz visible.

En las figuras 3.18, 3.19, 3.20 y 3.21 se muestran los espectros del Ti 2p, O 1s, C 1s y Cl 2p obtenidos del P90 en polvo y de un film impreso con pasta de TiO₂-HCl.

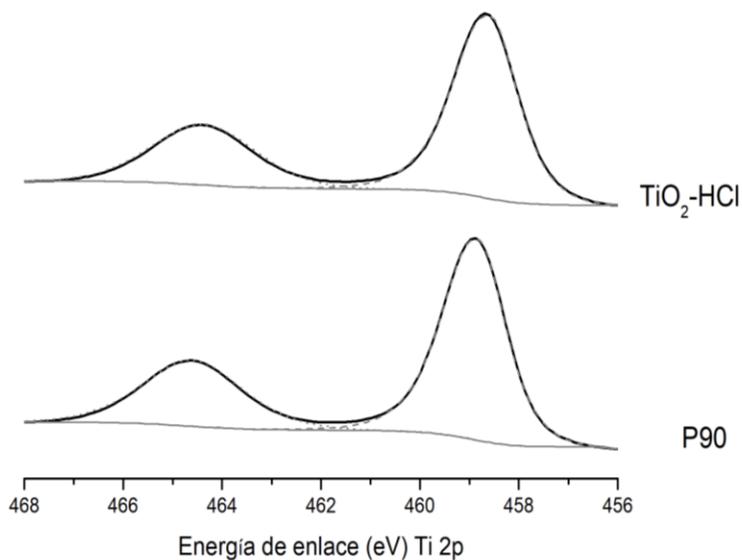


Figura 3.18 Espectros de XPS del Titanio 2p del P90 en polvo e impresión 3D de $\text{TiO}_2\text{-HCl}$.

Las posiciones de la señal de titanio 2p son idénticas para las impresiones 3D y el P90, 458.7 eV para $\text{Ti } 2p^{3/2}$. Esto justifica, junto con los datos de XRD, que el tratamiento térmico no ha tenido ningún efecto significativo en la estructura de las muestras en lo que respecta al contenido de anatasa/rutilo.

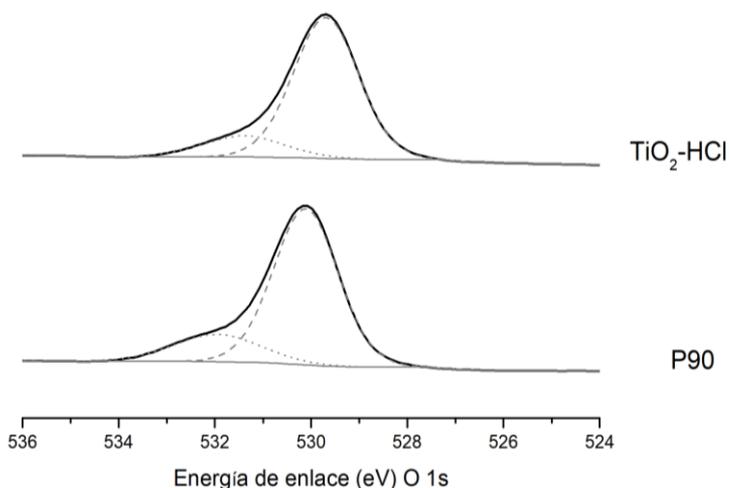


Figura 3.19 Espectros de XPS del Oxígeno 1s del P90 en polvo e impresión 3D de TiO₂-HCl.

Sin embargo, la señal de enlace O-H (531.9 eV) es significativamente más prominente en la muestra P90 que en la impresión 3D, como lo demuestra el hombro izquierdo del pico O-Ti principal (Figura 3.20). La presencia de agua adsorbida físicamente en el polvo P90 puede ser la causa, aunque es poco probable, ya que las condiciones de vacío ultra alto requeridas para el análisis XPS desorberían cualquier agua adsorbida al material. Por ello, se cree que los espectros obtenidos solo muestran agua químisorbida. Aunque la variabilidad del contenido del grupo hidroxilo también está relacionada con el tamaño de partícula y la naturaleza de la superficie, al tratarse de ambas muestras preparadas a partir de P90, hace descartable esta posibilidad y favorece la interpretación de que el mecanismo de unión, es decir, mediante la combinación de grupos OH superficiales y la formación de enlaces O-Ti entre partículas.

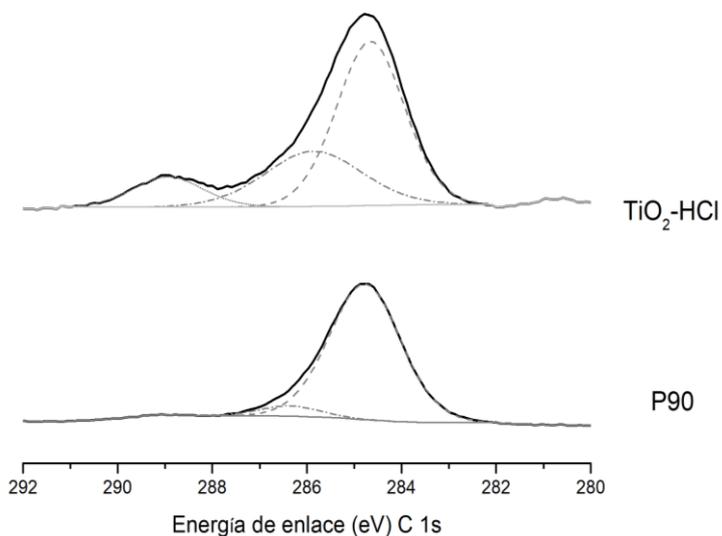


Figura 3.20 Espectros de XPS del Carbono 1s del P90 en polvo e impresión 3D de TiO_2 -HCl.

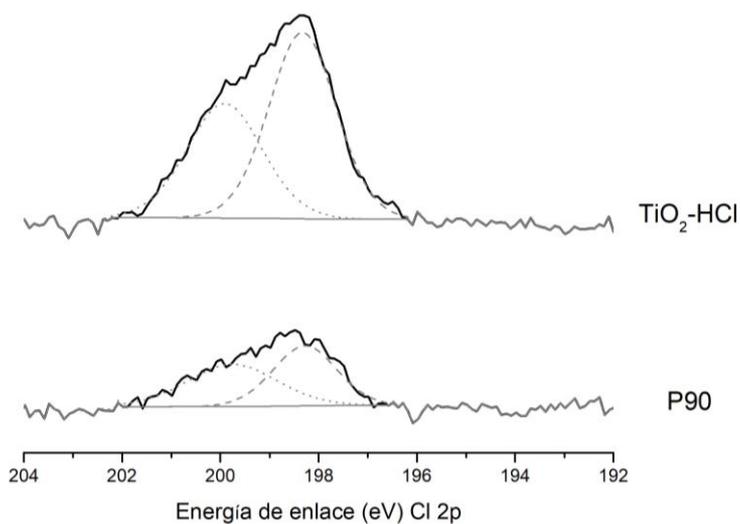


Figura 3.21 Espectros de XPS del Cloro 2p del P90 en polvo e impresión 3D de TiO_2 -HCl.

El cloro también se ha identificado en muestras (no tratadas y tratadas) (Figura 3.21). La mayor concentración de este elemento observada en la impresión 3D $\text{TiO}_2\text{-HCl}$ revela que, incluso después del tratamiento térmico a 150°C , parte de los iones de cloro se incorporan a la superficie y es probablemente responsable del cambio observado hacia longitudes de onda más altas observadas en los espectros UV-Vis.

3.3.5 Actividad fotocatalítica

Las pruebas fotocatalíticas se iniciaron en oscuridad hasta que se estabilizó la absorción de acetaldehído; luego se encendió la fuente de luz UV. El flujo de gas y las condiciones de iluminación se mantuvieron durante 8 horas para asegurar la estabilización de la reacción fotocatalítica. Tras esta etapa, se apagó la luz y el flujo de gas se mantuvo durante 30 minutos para volver a las condiciones iniciales.

Se probaron dos diseños diferentes para caracterizar la dependencia de la actividad fotocatalítica en la forma y el diseño de las impresiones en 3D. Un monolito de 16 mm de diámetro y 10 mm de altura, con una estructura rectilínea y canales de 2×2 mm (Figura 3.22 a) se comparó con un diseño tipo membrana de 4 capas de altura (4C) con canales de 0,5 mm (Figura 3.22 b). Las masas de las muestras sinterizadas químicamente son 1.25 g y 0.67 g, respectivamente.

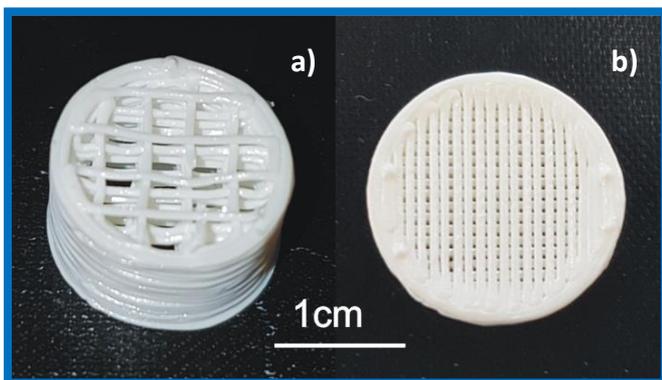


Figura 3.22 Muestras del test fotocatalítico.

Tabla 3.6 Eliminación de acetaldehído en función de la concentración inicial y el diseño del monolito.

	Monolito	Membrana 4-Capas (4C)
Inicial CH₃-CHO (ppmv)	Eliminado CH₃-CHO (ppmv)	Eliminado CH₃-CHO (ppmv)
5000	1945	2324
10000	3199	3400
70000	5410	5635

Como se muestra en la tabla 3.6, las concentraciones de acetaldehído eliminadas (es decir, descomposición en CO₂ y agua) son similares en ambos casos y dependen fuertemente de la cantidad de acetaldehído en el gas (por ejemplo, los rendimientos de conversión para 5000 ppmv de acetaldehído son 40-58%, mientras que para 70000 ppmv de acetaldehído, los rendimientos de eliminación caen a aproximadamente 8% pero el acetaldehído descompuesto crece hasta 5000 ppmv). En cualquier caso, se ha observado que la actividad de la membrana de 4 capas (4C) es ligeramente mayor a todas las concentraciones. Estos resultados junto con el hecho que la masa del diseño membrana de 4C es aproximadamente la mitad del diseño del monolito, es indicativo de su mejor conjunto de aprovechamiento de la luz-transferencia de masa.

3.4 Conclusiones

Se ha demostrado la viabilidad de un nuevo método de impresión 3D de nanopartículas de TiO₂. Basado en el sinterizado químico, se ha logrado la impresión de nanotitania sin aglutinantes para la producción de monolitos fotocatalíticos. Se ha optimizado la reología de las pastas acuosas de nanopartículas de TiO₂ para lograr un comportamiento reológico que permite la preparación de filamentos de unos pocos cientos de micras de diámetro, que pueden disponerse en una estructura tridimensional. Se han establecido los límites de las condiciones en las cuales el sinterizado químico provee de estabilidad a las impresiones incluso en ambiente acuoso. Las condiciones necesarias observadas sugieren que el mecanismo de sinterización química anteriormente propuesto no es estrictamente correcto, para el cual se propone

un nuevo mecanismo. El rango de temperaturas en el cual el proceso tiene lugar, temperaturas a partir de 135-150°C, permite no alterar las características cristalinas del catalizador. Se ha observado un desplazamiento de la absorción UV-Visible de las muestras impresas respecto al P90, lo cual reduce la banda prohibida y es favorable para el aprovechamiento del espectro solar. Impresiones de diversos diseños han sido fabricados, libres de aglutinantes, maximizando la superficie y la interacción de la luz con el material, demostrando una alta actividad fotocatalítica para la fotooxidación de acetaldehído en fase gaseosa, llegando a degradaciones superiores a 5000 ppmv para flujos concentrados. El método descrito en este documento favorece la optimización de esquemas de diseño para diferentes fuentes de luz y geometrías. La comparativa entre diseños de tipología monolito y membrana, presenta una actividad similar entre ambos. Teniendo en cuenta la menor cuantía de catalizador y superficie del diseño de membrana, este diseño presenta una mayor actividad por gramo de catalizador debido a la mejora de la transferencia de masa por las reducidas dimensiones de los canales internos.

La impresión en 3D de nanopartículas de TiO₂ por sinterizado químico, sin aglutinantes y a baja temperatura, abre una amplia gama de posibilidades para aplicaciones fotocatalíticas. El enfoque libre de ligantes maximiza la exposición de nanopartículas a la luz, y la sinterización química a temperaturas limitadas permite su futura aplicación sobre una mayor variedad de sustratos.

4 Optimización de la química de las pastas para la impresión 3D de nanotitania

4.1 Introducción

En el capítulo anterior se han expuesto los trabajos realizados a fin de desarrollar y caracterizar la impresión 3D de nanopartículas de titania mediante la sinterización química. Tras el análisis de las diferentes etapas del proceso, condiciones mínimas y ajuste del proceso, se obtuvieron resultados satisfactorios. A fin de continuar con la comprensión y la optimización del proceso, una de las variables pendientes de estudio es el ácido utilizado para la sinterización química junto con la temperatura dentro del rango entre los límites anteriormente establecidos.

Los resultados obtenidos en el capítulo anterior sobre la absorción UV-Visible, así como la presencia de cloro en los análisis superficiales mediante espectroscopía

de fotoelectrones de rayos X, podrían ser indicativos de la existencia de dopaje inorgánico con cloro.

Uno de los temas más candentes en la actualidad dentro de la fotocatalisis es el dopaje inorgánico. Dado el elevado ancho de banda del TiO_2 , 3.2 eV, este fotocatalizador necesita de irradiación con longitudes de onda ultravioletas para su activación. Teniendo en cuenta que tan solo entre un 3-4% de la radiación solar corresponde a dicha región/longitudes de onda del espectro, el aprovechamiento de la radiación recibida, y por tanto energía recibida, es insuficiente. Durante los últimos años, son innumerables los estudios sobre la incorporación de compuestos inorgánicos en la superficie y/o estructura del dióxido de titanio para incrementar el espectro absorbido.

Al mismo tiempo, la presencia en superficie de otros compuestos influye en la absorción de los reactivos, el mecanismo de reacción y por tanto en la actividad y selectividad de la reacción fotocatalítica.

Ante este hecho, se propone un estudio sobre la impresión 3D mediante la sinterización química haciendo uso de diferentes ácidos inorgánicos. Mediante comparación de las variaciones en la absorción causadas por cada una de las tipologías, así como la composición superficial y la capacidad de fotooxidación, se espera obtener una mayor comprensión sobre el efecto que tienen en el proceso. Al mismo tiempo, la mejora de la absorción del espectro visible posibilitaría la mejora de la eficiencia y la mayor actividad fotocatalítica.

Para ello, se realizó un estudio comparativo entre ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico y ácido ortofosfórico, y temperaturas de tratamiento de 150°C o 400°C

4.2 Materiales y métodos

4.2.1 Materiales

Nanopartículas comerciales de TiO_2 (P90, Evonik) se utilizaron durante todo el estudio. Su contenido de fases anatasa/rutilo ronda la proporción 80/20 con la variabilidad correspondiente por tratarse de un proceso de fabricación a escala

industrial. Se caracteriza por un tamaño medio de partícula de 13 nm y $90 \text{ m}^2/\text{g}$ de superficie específica.

Para la preparación de pasta se utilizó agua destilada junto con cuatro ácidos: ácido clorhídrico (HCl, 37%), ácido nítrico (HNO_3 , 68%), ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 98%) y ácido ortofosfórico (H_3PO_4 , 85%).

4.2.2 Preparación de pasta e impresión 3D

Para la preparación de pastas, se comenzó preparando soluciones del ácido correspondiente a la concentración requerida para obtener una solución de pH conocido. Se pesó la cantidad correspondiente de polvo de nanopartículas de TiO_2 y se añadió de forma escalonada a la solución y se mantuvo mezclando hasta que se logró la homogeneización. Una vez obtenida la pasta se introdujo en una jeringa, evitando la formación de burbujas de aire.

En el caso del ácido ortofosfórico, por tratarse de un ácido débil, resulta necesario el uso de altas concentraciones para obtener la acidez necesaria, pudiendo resultar en una distorsión de los resultados. Por ello, las soluciones de para la preparación con este ácido fueron modificadas respecto a los ácidos fuertes. Para mantener la concentración del ácido a estudiar, las soluciones de ácido ortofosfórico fueron preparadas utilizando la concentración molar correspondiente a dicho pH para un ácido fuerte, compensando la falta de protones con ácido clorhídrico.

Ejemplo de ello es que para las soluciones de $\text{pH}=1$ se utilizó una concentración de 0.1 M de ácido fuerte. En el caso del ortofosfórico, también se utilizó una concentración de 0.1 M, pero como esta solución tiene un pH de 1.62, es necesario añadir 0.0928 M de HCl para obtener el pH requerido.

Una vez preparadas las pastas, estas se imprimieron con una impresora BCN3D⁺ (RepRapBcn) cuyas características se han expuesto en el capítulo 3. Los códigos para la impresión se prepararon siguiendo la metodología y los parámetros optimizados en el capítulo anterior.

Una vez finalizada la impresión, las muestras se dejaron secar al aire para posteriormente proceder al tratamiento térmico, para lo cual se seleccionaron

las dos temperaturas de los extremos del rango posible, 150 °C y 400 °C. Ambos tratamientos se mantuvieron durante 2 horas y se utilizó una rampa de 2 °C/min hasta alcanzar la temperatura objetivo.

4.2.3 Caracterización

Para el análisis del comportamiento reológico de las pastas se utilizó el extrusor de impresión, el cual puede ejercer una fuerza máxima de 125 N y una punta de diámetro 580 μm . En los casos en los cuales la viscosidad de la pasta es alta y la fuerza necesaria a ejercer por el pistón para que esta sea extruida es superior al límite del equipo, el motor de pasos salta y la pasta no es extruida. De esta forma, mediante la variación de las dosificaciones, podemos conocer los límites de aplicabilidad por la variación de la viscosidad en función de la solución utilizada y el contenido de sólidos.

Se utilizó un espectrómetro UV-visible-NIR (Shimadzu 3600) para el análisis de la absorción en el rango de 300-600 nm y el cálculo del bandgap del semiconductor. El instrumento está equipado con una esfera integradora ISR 3100 para medir la reflectancia difusa y caracterizar las propiedades ópticas de las muestras. Los análisis se realizaron sobre films impresos en 3D, compuestos por 2 capas sin canales interiores.

Con el objetivo de analizar los grupos superficiales resultantes del uso de los diversos ácidos, se llevaron a cabo estudios de espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). El primero se realizó con un equipo Nicolet 6700 equipado con una fuente de láser He/Ne, divisor de haz Csl, detector DTGS-Csl y software OMNIC para un rango de exploración espectral entre 400 y 6400 cm^{-1} (IR lejano e IR medio). Las muestras fueron preparadas por solución sólida con KBr y su posterior prensado.

Los análisis de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X se realizaron en un sistema SPECS™ equipado con una fuente de ánodo XR50 que funciona a 150 mW y un detector Phoibos 150 MCD-9. La energía de paso del analizador hemisférico se ajustó a 25 eV y el paso de energía se ajustó a 0.1 eV. Los valores de energía de unión (BE) se refieren al pico de Ti 2p 3/2 a 458.5 eV.

Se realizaron pruebas fotocatalíticas con el objetivo de cuantificar la capacidad de eliminación de COV de monolitos impresos en 3D, así como las variaciones en el mecanismo y la selectividad. El sistema fotocatalítico está compuesto por una fuente de aire sintético, un controlador de flujo másico, burbujeador, fuente de luz, reactor y cromatógrafo de gases. Las muestras se mantuvieron en un reactor con una junta tórica para garantizar un flujo continuo de aire sintético de 20 ml/min a través de un burbujeador con diferentes contenidos de agua destilada-acetaldehído o agua-etanol. Los monolitos fueron iluminados por cuatro LED UV (365 nm), generando una radiación de 84 mW/cm^2 en la entrada de los monolitos. La salida del reactor se conectó a un cromatógrafo de gases Agilent 490 Micro equipado con columnas MS 5 Å, Plot U y Stabilwax para un análisis completo y directo de los productos.

4.3 Resultados y discusión

4.3.1 Reología de las pastas en función del ácido utilizado

Tras el estudio reológico inicial llevado a cabo con ácido clorhídrico, este fue ampliado a ácido nítrico, sulfúrico y la mezcla de clorhídrico-ortofosfórico, a fin conocer las implicaciones que conlleva el uso de otros ácidos para la metodología desarrollada en el capítulo 3.

En la figura 4.1 se representan los ratios másicos sólido/líquido máximos extruibles en función del pH de la solución y el tipo de ácido utilizado, monoprótico o di/poliprótico. La mezcla de ácido clorhídrico-ortofosfórico se considera di/poliprótico debido a su comportamiento. Las barras representan el rango de incertidumbre, limitado superiormente por la no extruibilidad e inferiormente por la extruibilidad. Los valores dentro del rango de incertidumbre presentan comportamiento variable, con extruibilidad parcial o con baja repetitibilidad.

El comportamiento general de todas las pastas resultó ser similar; todos presentan un mínimo de contenido de sólidos del 40 % para pH neutro el cual va

en aumento a medida que se incrementa la acidez de la solución. Este comportamiento se debe a la incorporación de protones en la superficie de las nanopartículas, aumentando su carga, lo que conlleva la repulsión entre ellas y en consecuencia una menor viscosidad. Todos los ácidos presentan un máximo de contenido de sólidos a pH 0.3, correspondiente a una concentración de 0.5 M. A partir de dicho punto, a pH 0, la capacidad de incorporación de sólidos vuelve a disminuir, causado principalmente por la alta concentración de protones, lo cuales comienza a emitirse en forma de vapores.

Por otra parte, cabe destacar que el comportamiento se agrupa en función de la tipología de ácidos, mostrando un mayor contenido los ácidos monopróticos que los ácidos di/polipróticos.

Se observó que a medida que el pH disminuía, la viscosidad de las dispersiones disminuía. Este efecto se puede atribuir a la creciente carga positiva sobre las partículas de TiO_2 , que debe aumentar la repulsión entre ellas. Pero la diferencia entre ambos grupos de ácidos tiene origen en la adsorción de los aniones de los ácidos di/polipróticos en la superficie de TiO_2 . Al contrario que los ácidos monopróticos, los ácidos di/polipróticos pueden interactuar con varias superficies debido a la desprotonación y la formación de sendas cargas negativas. De forma análoga al de los ácidos carboxílicos del estudio de Johnson *et al.* [148], los iones sulfato y fosfato interactúan con las superficies cargadas positivamente, quelando o formando puentes entre nanopartículas, lo cual tiene como consecuencia un incremento en la viscosidad.

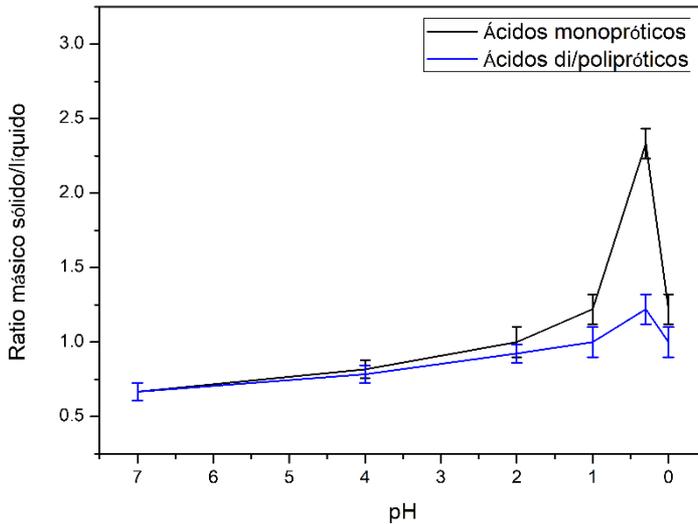


Figura 4.1 Contenido de sólidos en función de la tipología de ácido y el pH de la solución.

En la práctica, esto conlleva una mayor limitación en el contenido de sólidos para las pastas de ácido sulfúrico y mezcla de ortofosfórico-clorhídrico. En el caso de la solución óptima, esta puede contener un máximo de 50% de sólidos, algo inferior al límite del extrusor, el cual se sitúa en el 55%. A pesar de que dicho contenido sea suficiente para una impresión viable, implica una mayor retracción durante el secado y posterior tratamiento térmico. En comparación con las pastas de ácido monoprótico con 66% de contenido de sólidos, los cuales presentan una retracción del 5%, las pastas tanto de sulfúrico como de ortofosfórico sufren una retracción en torno al 16-17%. Para salvar esta diferencia, en los casos necesarios, se procede a modificar los parámetros de diseño e impresión para obtener las mismas dimensiones tras el tratamiento térmico.

4.3.2 Análisis de las superficies

El análisis de la superficie resulta crucial en los procesos fotocatalíticos, ya que, es donde tiene lugar tanto la absorción de reactivos, la fotoabsorción, así como la

reacción y la posterior desorción. La presencia de diferentes compuestos en la superficie puede modificar la absorción preferencial de algunos compuestos, así como modificar los mecanismos de reacción.

En primer lugar, se analizaron las impresiones realizadas con los diferentes ácidos y tratados a 150°C o 400°C mediante espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier a fin de conocer la presencia de diferentes compuestos en la superficie y la incorporación de los aniones provenientes de los ácidos.

En la figura 4.2 se muestran los espectros infrarrojos tanto del P90 sin tratar, así como la titania resultante del proceso de impresión 3D con sus diferentes dosificaciones. En primer lugar, se observa una gran absorción en longitudes inferiores a 800 cm^{-1} correspondiente a los diferentes modos de vibración del TiO_2 . A parte de las absorciones correspondientes a los grupos hidroxilo habituales (1635 cm^{-1}), en el espectro del P90 sin tratar se observan varios picos indicativos de impurezas provenientes del proceso de fabricación y manipulación industrial. Los más destacables corresponden a compuestos orgánicos a 1096 y 1456 cm^{-1} , junto con otro a 1383 cm^{-1} el cual se trata de iones nitrato (NO_3^-). Estos compuestos siguen observándose en las muestras tratadas a 150°C, pero pierden intensidad o desaparecen por completo en las muestras expuestas a mayor temperatura.

Respecto a los iones provenientes de los ácidos, destaca la banda de absorción a 1383 cm^{-1} de los nitratos en la muestra a 150°C, el cual desaparece casi por completo al ser tratada a 400°C. Por otra parte, las muestras tratadas con ácidos di/polipróticos, mantienen la presencia de las bandas correspondientes a sus respectivos iones; en el caso del ácido sulfúrico, las bandas a 1129 y 1402 cm^{-1} de la vibración simétrica y asimétrica del enlace S=O del sulfato, y las bandas entre 1000-1200 cm^{-1} provenientes del fosfato en el caso de las mezclas HCl- H_3PO_4 .

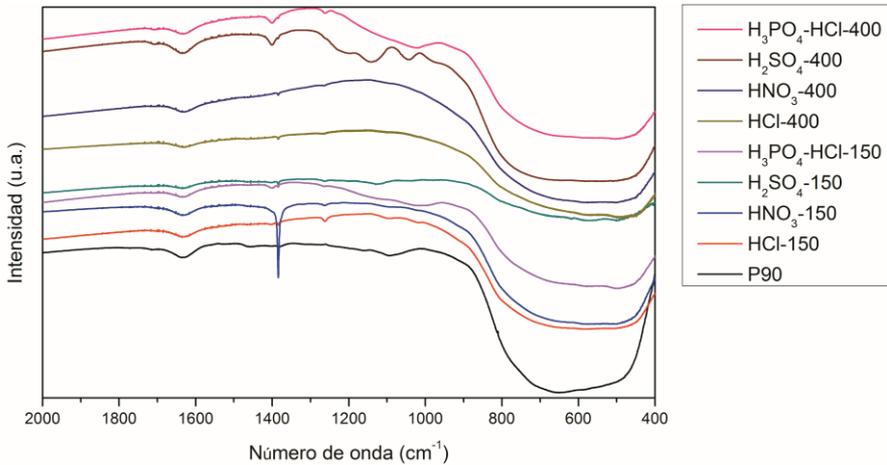


Figura 4.2 Espectros de transmisión infrarroja de las impresiones 3D con diferentes combinaciones de ácido y tratamiento térmico.

Con ello, queda en relevancia la influencia de diferentes ácidos conjuntamente con el tratamiento térmico llevado a cabo en la incorporación o no de los iones provenientes del proceso de preparación. Por ello, para una mayor profundización, se realizan análisis superficiales mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, obteniendo datos más ajustados sobre la composición superficial, su estado de oxidación y coordinación electrónica.

En las figuras 4.3 y 4.4 se muestran los espectros del titanio 2p y del oxígeno 1s de tres de las muestras analizadas: el P90 sin tratar, una impresión con ácido nítrico tratada a 150°C, y una última realizada con ácido sulfúrico y tratada a 400°C. Estas muestras son representativas de los diferentes grupos de muestras, material sin tratar (P90), ácidos monopróticos y ácidos di/polipróticos, los cuales son representativos del comportamiento mostrado por todas las muestras de cada uno de los grupos mencionados. En todas las muestras analizadas, no se observa cambio alguno respecto al material original en el espectro del titanio 2p.

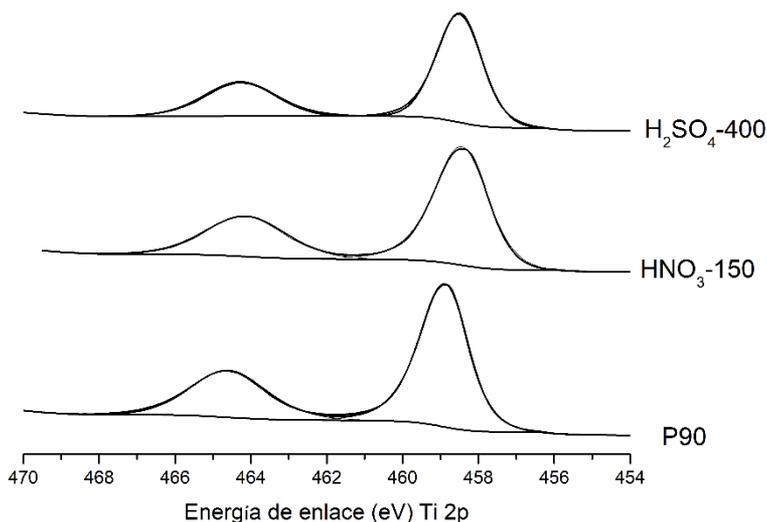


Figura 4.3 Espectros XPS Ti 2p del P90, $\text{TiO}_2\text{-HNO}_3\text{-150}$ y $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-400}$

En cambio, se observan diferencias en el espectro del oxígeno 1s mostrado en la figura 4.4. La modificación más sustancial tiene lugar en la señal de los grupos hidroxilo superficiales, presentes a una energía de unión de 532 eV. En las preparaciones en las cuales se utilizan ácidos monopróticos, es decir, ácido clorhídrico y ácido nítrico, se observa un descenso, probablemente causado por la sustitución de dichas terminaciones por los iones, mayormente a baja temperatura. Al aplicar mayores temperaturas, las muestras tratadas a 400°C, presentan una pequeña recuperación de dicha señal, causada por la liberación de dichos compuestos y la limpieza de la superficie.

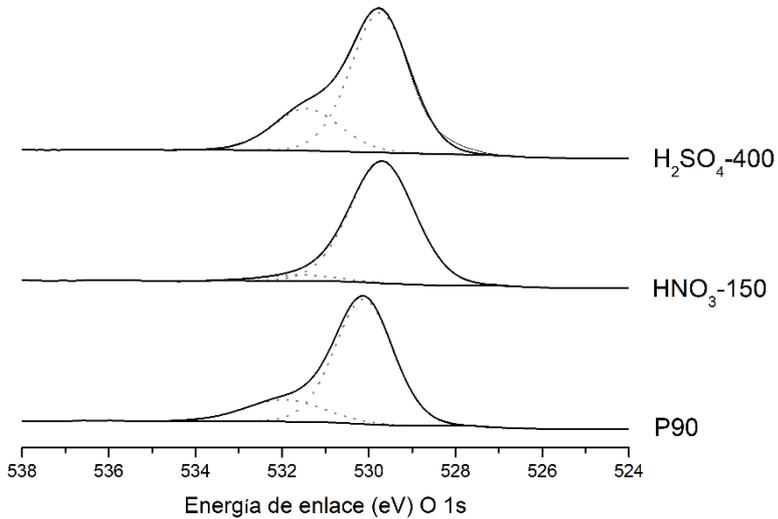


Figura 4.4 Espectros XPS O 1s del P90, HNO₃-150 y H₂SO₄-400.

Por otra parte, en las muestras en las cuales han sido utilizados ácidos di/polipróticos, se observa un gran incremento en la región de 532 eV, correspondiente con los grupos hidroxilo. Dicho incremento tiene origen en la superposición de la señal del doble enlace del oxígeno de los iones provenientes de estos ácidos con la de los grupos hidroxilo. También cabe destacar que, al contrario que en con los ácidos monoproticos, esta señal permanece inalterada indistintamente de la temperatura de tratamiento térmico.

En las figuras 4.5 y 4.6 se presentan los espectros del Cl 2p y N1s respectivamente. En la primera figura, se observa la presencia de cloro en la muestra de P90 proveniente de residuos del proceso industrial. Como es coherente con el proceso de preparación, la muestra preparada con ácido clorhídrico presenta un mayor contenido. En cambio, las tratadas a 400°C presentan una drástica reducción, llegando a niveles inferiores de cloro respecto al material original, de acuerdo con la reducción de los grupos hidroxilo con ácido clorhídrico y su recuperación a temperaturas elevadas.

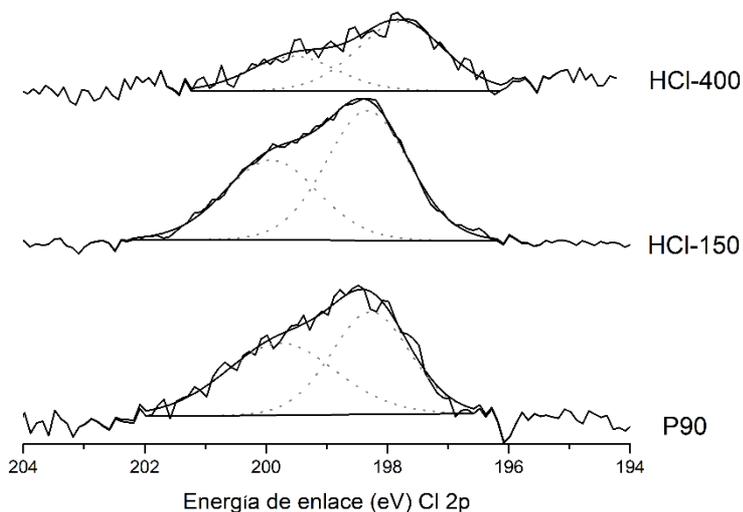


Figura 4.5 Espectros XPS Cl 2p del P90, HCl-150 y HCl-400.

Por otra parte, el comportamiento del nitrógeno dista algo del observado en el cloro. En las muestras preparadas a 150°C, el nitrógeno superficial se presenta de dos formas distintas; una señal a 407 eV, correspondiente a los nitratos observado en el análisis de FTIR (Figura 4.2), y otra señal a 400 eV, la cual se asocia a terminaciones superficiales Ti – O – N.

Como se observó en la absorción infrarroja, la presencia de nitratos desaparece al utilizar un tratamiento térmico más elevado, pero la presencia del nitrógeno incorporado a la estructura superficial continua inalterada.

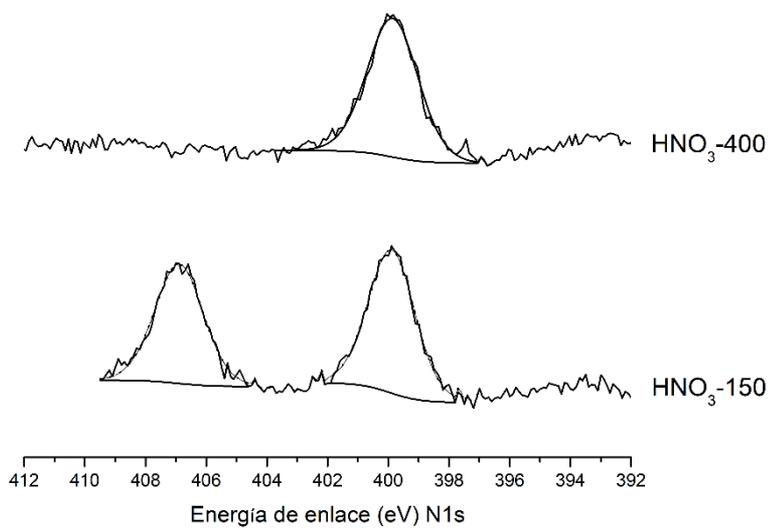


Figura 4.6 Espectros XPS N 1s del HNO₃-150 y HNO₃-400.

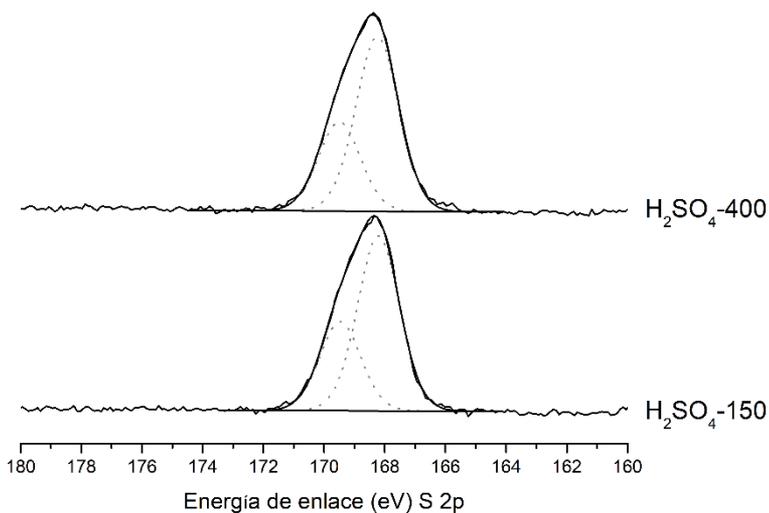


Figura 4.7 Espectros XPS S 2p del H₂SO₄-150 y H₂SO₄-400.

En la figura 4.7 se presentan los espectros del azufre S2p de las muestras preparadas con ácido sulfúrico. En ambas se observa le doblete correspondiente al sulfato superficial, indistintamente de la temperatura de tratamiento utilizada.

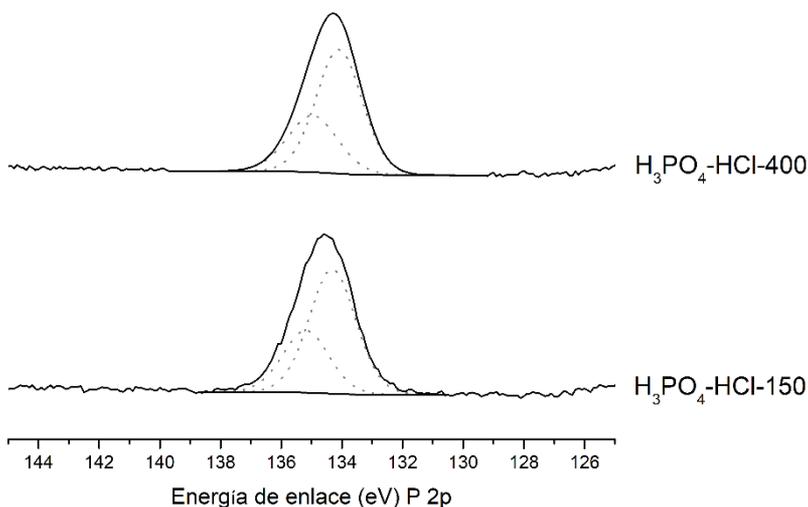


Figura 4.8 XPS P 2p H₃PO₄-HCl-150 (abajo) H₃PO₄-HCl-400 (arriba)

En la figura 4.8 se muestran los espectros del fósforo 2p de las impresiones a sendas temperaturas. La señal observada corresponde con la de los fosfatos, permaneciendo estas inalteradas a pesar del tratamiento térmico a 400°C, tal y como se observó previamente en el análisis de FTIR (Figura 4.2).

Tras los análisis de composición de las superficies de las muestras (Tabla 4.1) en las cuales se observan claras diferencias en función de la combinación de ácido y temperatura seleccionada, junto con el desplazamiento en la absorción de la titanía observada en el capítulo 3, se procede al análisis de las muestras a fin de intentar esclarecer el origen de dicho cambio.

Tabla 4.1 Datos cuantitativos de los análisis de XPS en % atómico.

%At Conc	O 1s (Ti-O)	Ti 2p (Ti-O)	O 1s (O-H)	C 1s	Cl 2p	N 1s (N-O)	N 1s (NO ₃ ⁻)	P 2p	S 2p
P90	47.8	23.0	11.3	17.4	0.38	-	-	-	-
HCl-150	50.7	24.8	9.4	13.6	1.14	-	-	-	-
HCl-400	47.5	20.0	9.2	22.9	0.41	-	-	-	-
HNO ₃ ⁻ 150	62.1	29.1	3.3	4.00	-	0.8	0.7	-	-
HNO ₃ ⁻ 400	52.7	22.9	10.0	13.1	-	0.77	-	-	-
H ₂ SO ₄ ⁻ 150	45.5	19.9	8.8	21.8	-	-	-	-	3.87
H ₂ SO ₄ ⁻ 400	46.8	18.2	9.0	22.4	-	-	-	-	3.50
H ₃ PO ₄ ⁻ HCl-150	48.0	15.8	9.3	23.0	-	-	-	3.87	-
H ₃ PO ₄ ⁻ HCl-400	47.8	15.6	9.2	22.9	-	-	-	4.31	-

En la figura 4.9 se presentan las muestras utilizadas y en la figura 4.10 se presentan los espectros de absorción UV-Visible difusa del P90 en polvo y láminas impresas con diferentes ácidos. A pesar de las diferencias superficiales observadas mediante XPS, la reducción del bandgap por el desplazamiento de la absorción a longitudes de onda mayores, es idéntico indistintamente del ácido. Las impresiones no mostraron variación en la absorción UV-Visible tras su calcinación a 400°C, manteniendo el desplazamiento hacia el rango visibles respecto al P90 original.



Figura 4.9 Láminas impresas en 3D con diferentes ácidos y tratados térmicamente a 150°C para el análisis de absorción UV-Vis. De izquierda a derecha, HNO₃, HCl, H₂SO₄ y H₃PO₄-HCl respectivamente.

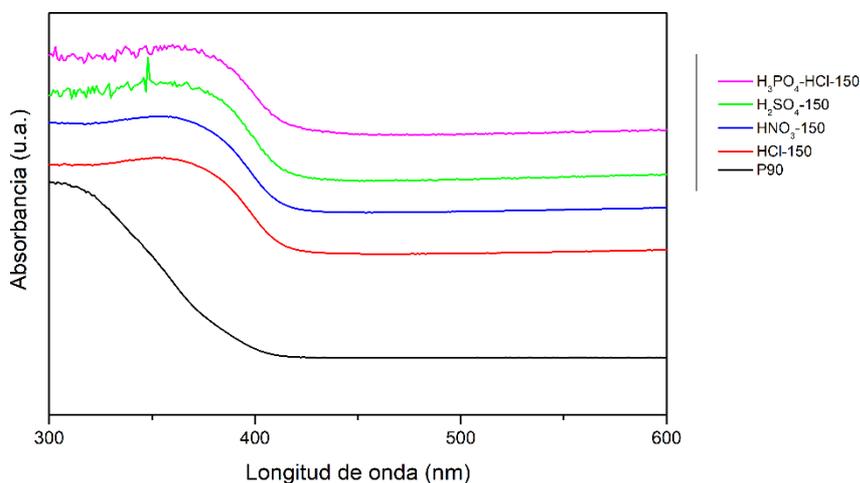


Figura 4.10 Espectros de absorción UV-Visible del P90 y films impresos con diferentes ácidos.

La distancia entre las bandas de valencia y de conducción del P90 según el modelo de Kubelka-Munk indica que este es de 3.18 eV, correspondiente con una longitud de onda de 390nm. En el caso de las impresiones mediante el sinterizado químico, todas las muestras presentan un bandgap entre 2.98 y 2.99 eV, correspondiente con longitud en torno a 415 nm, es decir, en el rango visible.

Esto descarta el posible dopaje inorgánico proveniente de los iones de los ácidos, y apunta hacia algo intrínseco del proceso del sinterizado químico o del uso de ácido. A falta de más información que pueda esclarecer el mecanismo que da lugar a esta modificación de la distancia entre bandas, se plantea la hipótesis de la formación de vacantes de oxígeno en superficie, ya sea por la reducción parcial causada por los ácidos o por la alteración del oxígeno superficial causado por la formación de los puentes de oxígeno entre nanopartículas.

Indistintamente de la causa del fenómeno, este resulta positivo para la fotocatalisis ya que reduce la energía necesaria para la conducción de los electrones y permite el aprovechamiento de parte de la luz visible recibida del espectro solar.

4.3.3 Actividad fotocatalítica

Teniendo en cuenta la gran influencia que la selección del ácido y de la temperatura tienen en la composición superficial final, es de suponer que ello puede conllevar diferencias en la actividad fotocatalítica. La presencia de diferentes compuestos en la superficie del fotocatalizador puede influir en numerosos factores, desde la absorción de los reactivos hasta los mecanismos de reacción.

A fin de obtener una idea inicial de la repercusión que puede llegar a tener la selección del ácido y la temperatura en la degradación fotocatalítica de compuestos orgánicos volátiles, se realizaron dos estudios idénticos sobre la degradación de etanol y acetaldehído.

La configuración del fotorreactor es la descrita en el capítulo 3, en la cual se burbujea aire sintético a través de mezclas etanol/agua o acetaldehído/agua respectivamente obteniendo un 1% del volumen en fase gas del compuesto a degradar. La mezcla de gases se hace circular por un reactor cilíndrico, el cual incorpora una fuente de luz UV que emite 84 mW/cm^2 en el plano de entrada de los gases en los monolitos de titania impresos en 3D.

Para el estudio se utilizaron monolitos tipo membrana de 19mm de diámetro, formados por dos perímetros exteriores, canales internos de 0.5mm y cuatro capas de altura, impresos con puntas de $580 \mu\text{m}$ de diámetro, los cuales han sido

descritos previamente en mayor profundidad en el capítulo anterior. En los casos de los ácidos di/polipróticos, a causa del menor contenido de sólidos y consecuentemente una mayor retracción, dicho diseño fue modificado a fin de obtener idéntico resultado al final de todo el proceso de fabricación. Ello implica la modificación tanto del diseño digital como de la configuración de los parámetros de impresión (diámetro y altura del diseño, multiplicador de extrusión, altura de capa...)

En las figuras 4.11 y 4.12 se muestran los resultados obtenidos en la fotooxidación de etanol por los diferentes monolitos de titania. A simple vista se observan dos grupos claramente diferenciados, los fabricados con ácidos monoprotónicos (HCl y HNO₃) y los preparados con ácidos di/polipróticos (H₂SO₄ o H₃PO₄). En el primero de los grupos se observa como independientemente del ácido y la temperatura, aproximadamente un 60% del etanol no reacciona al atravesar el sistema. Del 40% restante, un 30% es deshidrogenado a acetaldehído, un pequeño porcentaje de entre el 2 y el 5 % se descompone totalmente a CO₂ y el resto se transforma a otros compuestos como metanol o acetona.

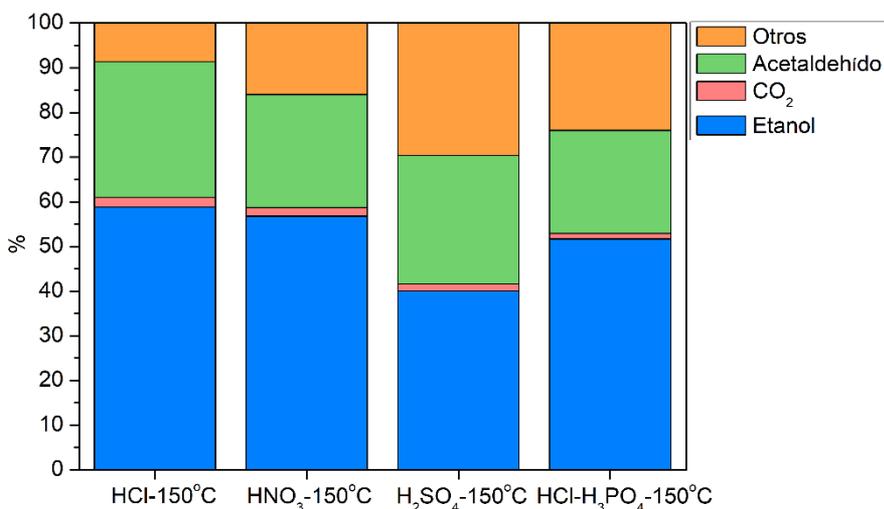


Figura 4.11 Porcentajes de conversión de etanol en función de la pasta utilizada para la impresión de los monolitos, tratadas a 150°C.

Teniendo en cuenta los resultados del análisis superficial, todo parece indicar que a baja temperatura la presencia de iones de cloro o nitrato limita la descomposición total a CO_2 , implicando además una mayor generación de los compuestos de menor peso en el caso de los nitratos. En ambos casos, con el uso del tratamiento térmico a 400°C y la limpieza de la superficie, se reduce la generación de dichos compuestos y se incrementa la generación de CO_2 . A pesar de ello, cabe destacar la mayor tendencia a la deshidrogenación del etanol a acetaldehído que a la descomposición de este a CO_2 . Esto se debe a la dificultad para la rotura de enlaces C-C en el acetaldehído, siendo energéticamente más favorable el paso previo, la deshidrogenación del etanol.

Por otro lado, los monolitos que presentan sulfatos o fosfatos en superficie, los resultados apuntan a la existencia de dos mecanismos de reacción diferenciados. Un mecanismo idéntico a las muestras anteriores, el cual tendría lugar en la adsorción sobre superficie de la titania, y un segundo en el cual los reactivos estarían siendo adsorbidos en los sulfatos/fosfatos. La formación de acetaldehído por la deshidrogenación del etanol es bastante similar en todas las muestras, siendo destacable la influencia de los nitratos.

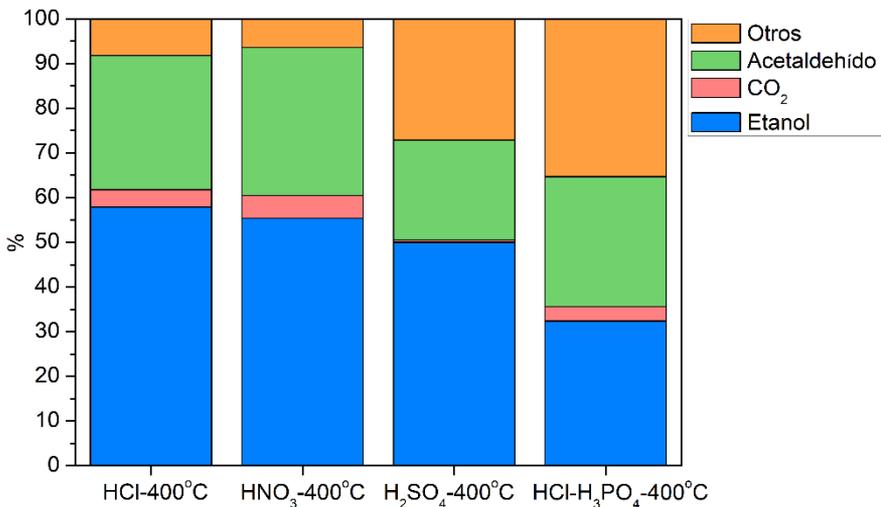


Figura 4.12 Porcentajes de conversión de etanol en función de la pasta utilizada para la impresión de los monolitos, tratadas a 400°C .

Durante las reacciones de las muestras que contienen sulfatos o fosfatos, se ha detectado un producto, el cual, aun no se ha logrado determinar. Tras descartarse los productos intermedios más comunes en la fotooxidación del etanol y del acetaldehído, se tiene la hipótesis de que dicho compuesto podría tratarse del éter dimetílico. Esta hipótesis se sustenta en la detección durante todas las reacciones de metanol como producto intermedio, y en la acidez del TiO_2 , ya anteriormente utilizado en otros estudios para la producción catalítica de dimetil éter (DME) a partir de metanol. La influencia de la temperatura del tratamiento sobre estas muestras resulta más destacable que en el resto. Así como en el caso de los sulfatos, el tratamiento térmico a mayor temperatura conlleva una reducción de la generación de acetaldehído y por consiguiente de CO_2 . Por el contrario, las muestras que contienen fosfatos, muestran una limitada generación de acetaldehído y CO_2 , los cuales, junto con el DME incrementan sustancialmente cuando es tratado a 400°C .

Estas mismas ocho combinaciones de ácido y temperatura de tratamiento térmico, se caracterizaron para la degradación de acetaldehído. De esta forma, evitando la competencia entre el etanol y el acetaldehído, pudiendo conocer mejor los comportamientos durante la degradación de compuestos orgánicos volátiles.

En las figuras 4.13 y 4.14 se muestran los resultados obtenidos para la degradación del 1% en volumen de acetaldehído. Una vez que no se tiene la competencia en la adsorción entre el etanol y el acetaldehído, y diferentes combinaciones en los mecanismos de reacción, podemos observar diferencias respecto a la degradación de etanol. En el caso del ácido clorhídrico, se observa un ligero descenso en la formación de trazas menores. En cambio, en el caso del ácido nítrico, la presencia de nitratos parece ser desfavorable para la reacción, limitando la actividad en parte de la superficie. Pero al igual que con el etanol, esta es recuperada e incrementada ligeramente respecto al clorhídrico si el tratamiento térmico se realiza a 400°C .

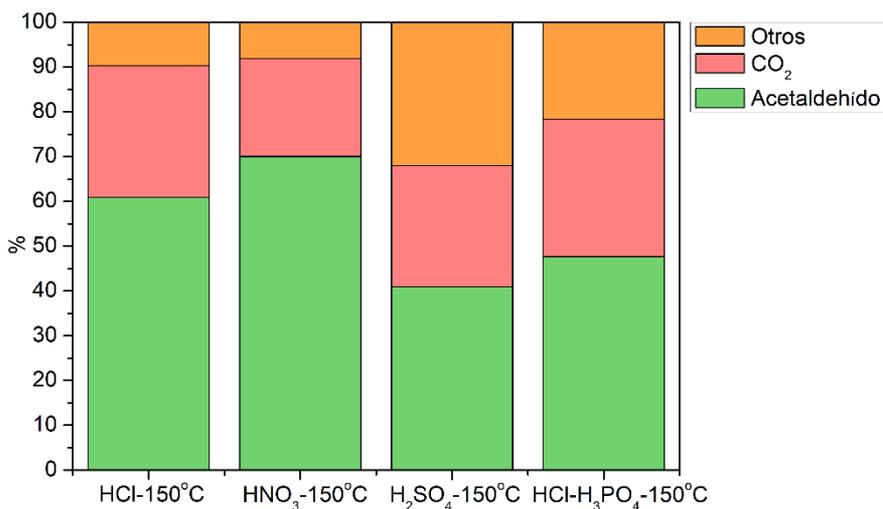


Figura 4.13 Porcentajes de conversión de acetaldehído en función de la pasta utilizada para la impresión de los monolitos, tratadas a 150°C.

En los casos de los ácidos sulfúrico y fosfórico, el comportamiento inverso entre ellos se mantiene, siendo en este caso las diferencias menores y la respuesta al tratamiento la contraria a la experimentada en la degradación del etanol. En estas condiciones, los monolitos de ácido sulfúrico, presentan una mayor formación de trazas. Además, la degradación de acetaldehído a CO₂ se incrementa ligeramente con el aumento de la temperatura de tratamiento. En cambio, con la utilización de la mezcla de ácido ortofosfórico-clorhídrico, el aumento del tratamiento térmico genera un ligero descenso en la formación de compuestos menores.

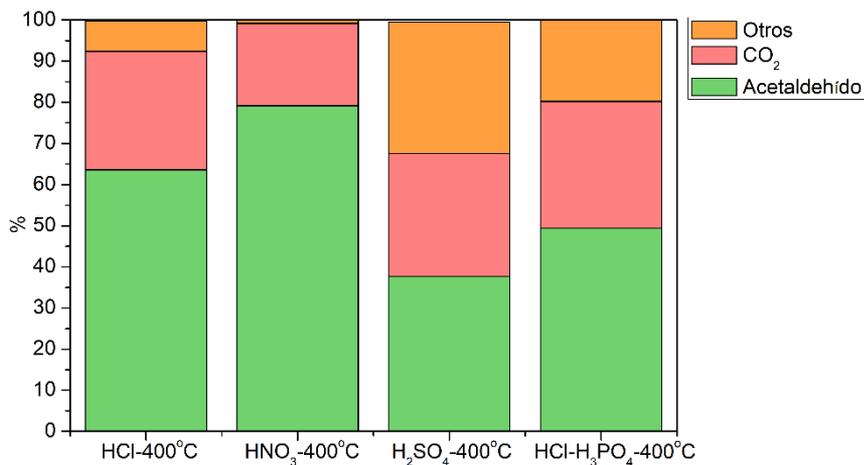


Figura 4.14 Porcentajes de conversión de acetaldehído en función de la pasta utilizada para la impresión de los monolitos, tratadas a 400°C.

Dada la complejidad de los mecanismos y las diferencias en la composición superficial de los monolitos, resulta imposible extraer conclusiones, pero al mismo tiempo, queda demostrada la influencia de los ácidos en la actividad fotocatalítica. Cabe destacar que los resultados obtenidos mediante el uso de la mezcla de ácidos clorhídrico-ortofosfórico, abre la puerta a la utilización de ácidos débiles en combinación con un ácido fuerte para el sinterizado químico y la modificación superficial de la titania. Siendo los ácidos un elemento fundamental en el proceso de impresión 3D de TiO₂ mediante el sinterizado químico, resulta un elemento más del cual puede sacarse provecho para aumentar la actividad fotocatalítica, junto con la temperatura del tratamiento térmico. Pero para ello, resultará fundamental la realización estudios concretos sobre el compuesto específico que se desee degradar.

4.4 Conclusiones

Los resultados obtenidos tanto en la caracterización superficial, como en la actividad fotocatalítica, confirman la influencia de la selección del ácido, así como de la temperatura de tratamiento utilizada.

El comportamiento reológico de las pastas difiere en función del uso de ácidos monopróticos o di/polipróticos. Los ácidos di/polipróticos presentan una mayor viscosidad en comparación con los monopróticos, causado por la interacción de los aniones bidentados. En consecuencia, las mezclas de ácido monoprótico y polipróticos, presentan el mismo comportamiento a la misma concentración de ácido poliprótico.

Indistintamente del ácido y la temperatura utilizados, es de remarcar la obtención de una disminución del ancho de la banda prohibida debido al desplazamiento de la absorción de luz hasta el espectro visible. Se descarta la influencia del ácido y la temperatura, ya que, el desplazamiento observado fue idéntico en todas las combinaciones ácido-temperatura analizadas.

Las caracterizaciones superficiales muestran la incorporación de los aniones provenientes de los ácidos en la superficie del catalizador. En función de la temperatura del tratamiento térmico, iones como los cloruros y los nitratos son eliminados de la superficie, mientras que los iones sulfato y fosfato permanecen inalterados.

En la actividad fotocatalítica, la presencia de estos compuestos tiene efectos diversos, dependiendo de la reacción de estudio, así como de la temperatura de post-tratamiento. En el caso del ácido clorhídrico, este no presenta cambios significativos, únicamente un pequeño incremento con el uso de una temperatura de calcinación elevada. En cambio, con el uso de ácido nítrico, se observa una actividad menor en la degradación de acetaldehído, y decrece más aún con tratamiento térmico a 400°C. En el caso de los ácidos polipróticos, estos muestran un mecanismo de reacción diferente, generando un compuesto que pudiese tratarse de dimetil éter. No presentan cambios en la degradación de acetaldehído con el uso de mayor temperatura de post-tratamiento, siendo mayor la actividad en el caso del ácido sulfúrico. En cambio, en la degradación de

etanol, las muestras preparadas con ácido sulfúrico muestran una mayor actividad fotocatalítica si son tratadas a 150°C, al contrario que en el caso del ácido ortofosfórico, el cual muestra un mejor comportamiento a 400°C.

La capacidad de hacer uso de diferentes combinaciones ácido-temperatura, aporta una mayor versatilidad al método de impresión 3D de titania mediante el sinterizado químico, permitiendo la modificación de la composición superficial a la reacción deseada, favoreciendo la degradación del compuesto que se desee degradar.

5 Impresión 3D de titanio sobre superficies de fachada para purificación de aire en áreas urbanas

5.1 Introducción

Tras el desarrollo durante las décadas de los 80 y 90 de la fotooxidación para el tratamiento de la contaminación del aire, durante la última década se ha propuesto la incorporación de dióxido de titanio en materiales de construcción, aportando propiedades fotocatalíticas y autolimpiantes [22,98,149,150]. De esta forma, se pretende dar solución a la creciente contaminación del aire, especialmente localizada en áreas urbanas, donde existen grandes superficies de esta tipología de materiales expuestos al aire y la radiación solar.

Los primeros estudios se centraron en la incorporación de nanopartículas de titanio en el hormigón. Además de las características purificadoras, así como autolimpiantes obtenidas, se demostró la actividad puzolánica del TiO_2 , lo cual da

lugar a la mejora de las propiedades mecánicas del hormigón, centrando así la mayoría de los estudios en la adición en masa [151].

Dado que las nanopartículas de dióxido de titanio deben estar expuestas a los contaminantes y la radiación solar para que tengan lugar la reacción fotocatalítica, la mayor parte de la adición de este material en el hormigón no tiene actividad por no estar expuesta. Por ello, algunos investigadores se centraron en el estudio del método de incorporación de forma que el aprovechamiento del material fotoactivo fuese mayor [100]. Para ello, se propusieron recubrimientos de mortero fotocatalítico de menores espesores, así como la aplicación directa de las nanopartículas mediante spray sobre superficies ya fraguadas o el simple expolvoreado sobre superficies frescas.

En la actualidad, las adiciones en masa se centran en aplicaciones expuestas a la abrasión, lo cual permite que nanopartículas del interior vayan quedando expuestas a medida que el desgaste por abrasión tiene lugar [23,101,152]. Por otra parte, las aplicaciones más superficiales se enfocan a superficies poco expuestas a la abrasión, como fachadas, muros o cubiertas no transitables.

Con la misma finalidad, existen aplicaciones en forma de pintura para diversas superficies, las cuales presentan la misma problemática que las matrices cementíceas. Parte de las nanopartículas quedan cubiertas por la pintura, bloqueando su actividad, pero dado el menor espesor en el cual son aplicados, el desaprovechamiento del fotocatalizador es menor que en el caso de los hormigones o morteros [153,154].

Por otra parte, existen suspensiones aplicables sobre vidrio o metales, ampliando la aplicabilidad de los fotocatalizadores a prácticamente todos los materiales de construcción [155].

En todas las aplicaciones existentes en la actualidad, la carga de catalizador que puede introducirse de forma efectiva se ve limitada. En los casos en los cuales se hace uso de una matriz, las restricciones vienen no solo por el desaprovechamiento de catalizador dentro de la matriz, sino también por la afectación a las propiedades de este por la incorporación de las nanopartículas. En los casos de aplicaciones directas, debido la dificultad de formación de

enlaces durables sobre la superficie, la cantidad es limitada para asegurar el contacto con la superficie de soporte[100].

En este capítulo, se desarrolla la prueba conceptual de impresión 3D de nanopartículas de titania sobre superficie de fachada. Este concepto se basa en el método de impresión 3D mediante el sinterizado químico, desarrollado en el capítulo 3. Dadas las características del método del sinterizado químico, baja temperatura y sin aglutinante, permite la implementación de grandes cantidades de catalizador, al mismo tiempo que es compatible con el hormigón por el uso de bajas temperaturas.

Dada la diversidad de los materiales de construcción y las diferencias entre los principales utilizados en fachadas, hormigón o materiales cementíceos, vidrio, aluminio, cerámica... la compatibilidad de la impresión sobre los materiales se ha enfocado mediante el uso de un puente de adherencia comercial.

Se ha logrado la incorporación de la impresión de nanotitania de forma satisfactoria sobre materiales cementíceos, vidrio y aluminio. Además, se han analizado parámetros de diseño, así como la comparativa entre la incorporación de nanopartículas en la matriz cementícea y la impresión 3D sobre ella.

5.2 Materiales y métodos

5.2.1 Preparación de pastas y soportes

Para la preparación de las pastas de nanopartículas de TiO_2 , se utilizaron nanopartículas comerciales de Evonik P90, así como agua destilada y ácido clorhídrico (37%, Panreac).

Como material de soporte, se utilizó vidrio estándar (portaobjetos para microscopía óptica de Labbox), lámina de aluminio de 3mm de espesor y cemento tipo IV 52.5R. Los soportes de vidrio y aluminio únicamente fueron limpiados con etanol antes de proceder a imprimir sobre ellos. Los soportes de matriz cementícea consistieron en una lechada de cemento con una relación agua/cemento de 0.5. Se moldeó sobre una superficie de teflón texturizado a condiciones ambientales. Tras el desmolde a las 24 horas, se conservaron en

condiciones ambientales y se dejaron curar durante al menos una semana. En el caso de la lechada de cemento con nanopartículas de titanio en masa, estas se incorporaron en polvo al cemento para la homogenización previa al amasado. La relación elegida fue del 5 % sobre el cemento, es decir, 3.4% sobre el total, como aproximación a aplicaciones reales.

En el caso de la impresión 3D de titanio, para procurar la unión entre la impresión y el soporte, se estudiaron tres imprimaciones como puente de adherencia, figura 5.1, un esmalte anticorrosivo para soportes de aluminio de la marca Titan, una imprimación para azulejos, vidrio etc. de la compañía Luxens y un compuesto para preparación de superficies universal acrílico de la marca Bruguer.



Figura 5.1 Compuestos comerciales estudiados como puente de adherencia.

La pasta de nanopartículas de dióxido de titanio se preparó siguiendo el procedimiento de la pasta optimizada en el capítulo 3. De forma resumida, se añadieron nanopartículas P90 a una solución de 0.5 M de ácido clorhídrico hasta una relación sólido/líquido de 2 a 1, y tratamiento térmico a 150°C tras la impresión.

5.2.2 Preparación de diseños e impresión 3D

Mediante el software de diseño asistido por ordenador Autocad, se prepararon modelos en 3D de línea continua, discontinua y puntos de una sección longitudinal cuadrada de 0.58 milímetros, correspondiente con el diámetro de la punta de extrusión. Los mismos diseños se replicaron modificando la sección a un ancho de 200 micrómetros y una altura de 50 para la aplicación de los compuestos de adherencia.

Ambos diseños, en formato .STL, se incorporaron al software Slic3r, de open source. Mediante el software, los diseños se adjudicaron a cada uno de los extrusores y ajustaron los parámetros a cada uno de los materiales. El puente de adherencia se ajustó para su impresión con una punta de 200 micras y una altura de capa de 50, correspondiente con el diseño. Para la pasta de nanotitanio, se utilizaron los parámetros optimizados en el capítulo 3.

Ambos modelos se superpusieron en el espacio, es decir, no se colocaron sucesivamente en altura, sino sobre la altura $Z=0$ compartiendo el mismo volumen. De esta forma, la imprimación de adherencia, la cual cuenta con un volumen de extrusión, pero una vez extruido formará una lámina de altura despreciable (tanto por su bajo contenido de sólidos como por su fluidez), permitiendo tener una altura adecuada para la adherencia entre la pasta de nanopartículas y el puente de adherencia.

Por un lado, la imprimación se incorporó a la superficie de los soportes manualmente, tras lo cual se imprimió la pasta de TiO_2 sobre la imprimación de adherencia aún fresca.

Por otro lado, el puente de adherencia se introdujo en jeringas de 3 cm^3 , al igual que la pasta de TiO_2 . Mediante una impresora BCN3D+ modificada con un cabezal extrusor de pastas doble se imprimieron sucesivamente sobre los diferentes soportes.

Tras la impresión, las muestras se dejaron secar durante 2 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, las muestras se trataron térmicamente a 150°C durante 2 horas.

5.2.3 Caracterización de la actividad fotocatalítica

Con el objetivo de controlar los productos de la reacción fotocatalítica, las muestras se recubrieron con Polidimetil siloxano (PDMS) mediante moldes de ácido poliláctico (PLA) impresos mediante una impresora Sigma de modelado por deposición fundida. Ésta es una adaptación de la metodología de Castedo *et al.* [156], utilizada para la fabricación de microrreactores para la producción fotocatalítica de hidrógeno. Una vez curado el PDMS y extraídos los moldes, se introdujeron sendos tubos de acero inoxidable para la entrada y salida de los gases, tras lo cual, la parte superior del reactor se cubrió con un film adhesivo. En la figura 5.2 se muestran las dimensiones del reactor, cuya superficie expuesta es de 26.5 cm^2 y la sección transversal de 4 cm de ancho por 0.8 cm de alto.

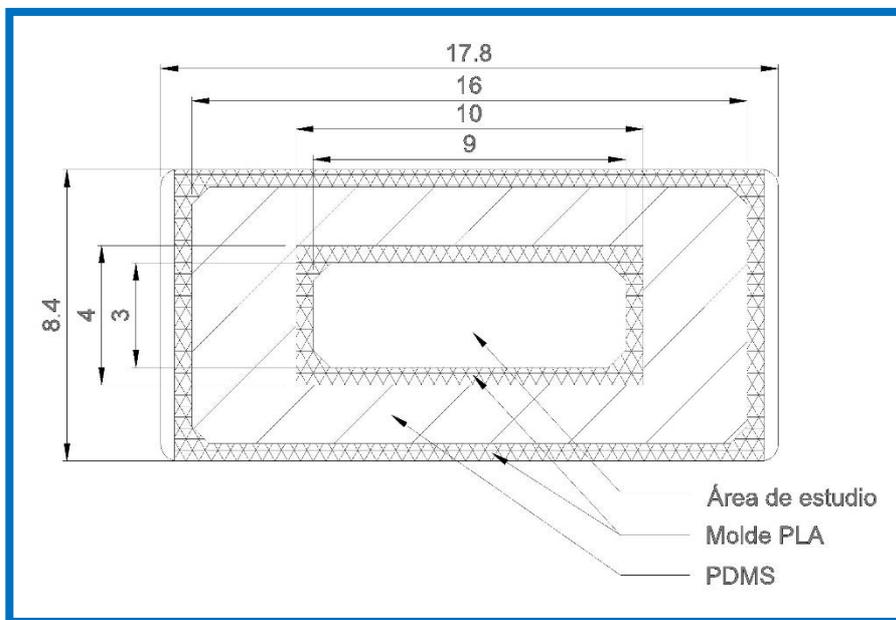


Figura 5.2 Dimensiones del reactor y los moldes de PLA utilizados para su fabricación en centímetros, vista superior.

En la figura 5.3 se muestra el proceso de fabricación de los reactores para la caracterización fotocatalítica. En primer lugar, se parte del soporte de lechada de

cemento previamente curado, ya fuese con o sin nanopartículas de TiO_2 masa, se procedió a delimitar el área de estudio.

En el caso de las muestras de titanio impresa en 3D, esta área se recubrió con una capa del puente de adherencia sin diluir. Tras su secado parcial durante 30 minutos, se procedió a imprimir sobre dicha capa. Tras dejar secar el puente de adherencia y la impresión 3D durante 2 horas a temperatura ambiente, esta se trató térmicamente para la consecución del sinterizado químico durante 2 horas a 150°C , con una rampa hasta la temperatura objetivo de $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

Exceptuando el proceso de impresión, se procedió de forma idéntica con ambos soportes. Como se observa en la figura 5.3 B), se incorporaron dos marcos de PLA impresos en 3D, los cuales se adhirieron al soporte mediante PDMS. El marco interior delimita el área de estudio. El uso de los marcos permite la contención del PDMS en fresco, ya que cuenta con una gran fluidez, asegurando que este no se introduce en el área de estudio. Dicho paso, figura 5.3 C), consiste en la incorporación de 55 g de PDMS fresco, en cual se deja curar a temperatura ambiente como mínimo durante 12 horas.

Una vez curado, se extraen los marcos tanto exterior como interior, figura 5.3.D), y se perfora el PDMS mediante un punzón. Dichas perforaciones se utilizan para la incorporación de sendos tubos de acero inoxidable para la entrada y salida de los gases, figura 5.3 E). Una vez en su posición, se añade PDMS semicurado en las zonas de salida de los tubos del PDMS para asegurar el sellado entre los tubos y las perforaciones que las alojan. Por último, figura 5.3 F), se incorpora un film adhesivo en la parte superior del PDMS y se procede con las pruebas de estanqueidad.

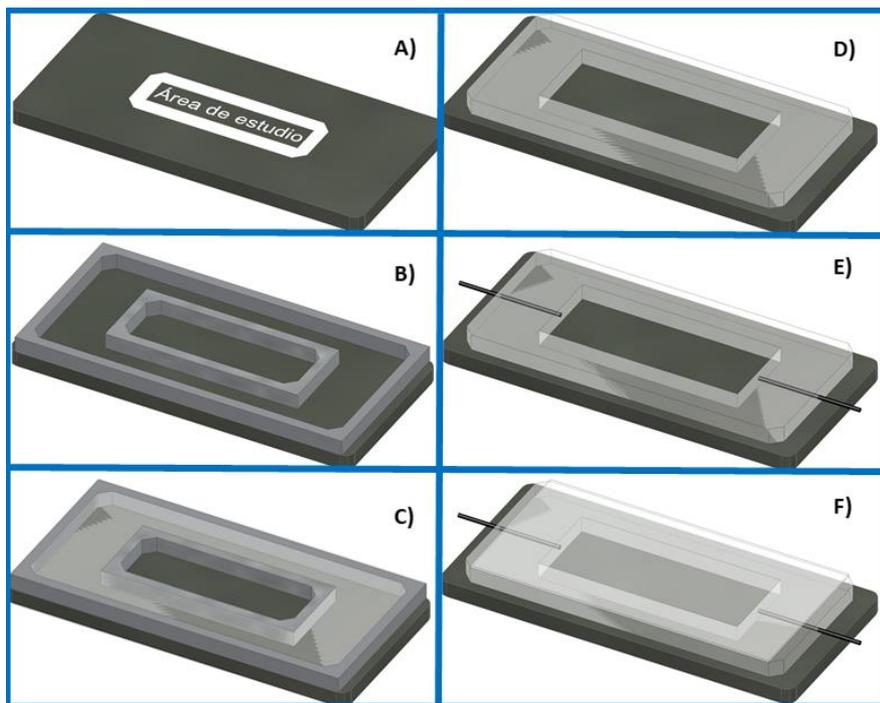


Figura 5.3 Proceso de fabricación de los reactores para la caracterización de la actividad fotocatalítica, proceso adaptado de Castedo *et al.* [156].

La caracterización fotocatalítica se realizó sobre la descomposición de acetaldehído (Panreac, 99 %). Para ello, se hizo circular aire sintético a 20 ml/min a través de un burbujeador con una mezcla de agua y acetaldehído dando lugar un contenido del 1% en volumen de acetaldehído. El gas resultante se introduce por uno de los extremos del reactor, el cual es expuesto a radiación UV mediante un conjunto de LEDs (8x12) con una longitud de onda principal de 365 nm, figura 5.4, los cuales proporcionan una irradiancia de 3.2 mW/cm^2 en el plano del soporte, ver la colocación de los reactores en la figura 5.5. Los gases de salida se analizaron mediante con cromatógrafo de gases Agilent 490, mediante la toma de muestras cada 4 minutos.

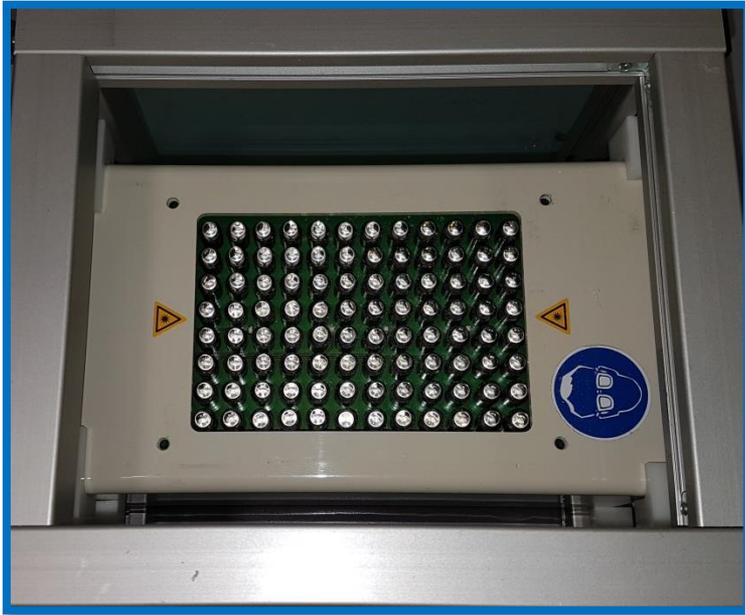


Figura 5.4 Fuente de luz UV, formada por LEDs de 365 nm.



Figura 5.5 Colocación de los reactores durante el estudio de la actividad fotocatalítica.

5.3 Resultados y discusión

5.3.1 Impresión 3D sobre materiales de construcción

La impresión 3D de nanotitania sobre diferentes materiales de construcción es fundamental en su aplicabilidad para la purificación de aire en áreas urbanas. Con el objetivo de obtener un proceso lo más sencillo posible para facilitar su integración en los procesos de fabricación, se comenzó mediante la aplicación directa. Para que la aplicación directa sobre los soportes sea satisfactoria, el mecanismo de unión entre nanopartículas, mediante el sinterizado químico, el cual produce la formación de puentes de oxígeno, debe tener lugar entre diferentes compuestos.

La aplicación directa se realizó sobre dos de los soportes estudiados en este capítulo, vidrio y lechada de cemento, descartando su aplicación sobre el aluminio por la reactividad de este con los ácidos. Durante el proceso de impresión de un diseño formado por varias líneas de 30 mm de longitud, se observó que, la pasta de titania presentaba una buena adherencia sobre el vidrio, pero no así sobre la lechada de cemento. Esta diferencia se atribuyó a la porosidad del soporte cementicio, el cual previsiblemente, estaría provocando un rápido secado de la pasta. Además, durante la fase de secado a temperatura ambiente previo al tratamiento térmico, las impresiones se desprendían de los soportes, constatando la incompatibilidad de ambos medios, y por tanto, imposibilidad de su aplicación directa.

Para superar esta incompatibilidad, se propuso el uso de un compuesto intermedio que permitiese la adherencia del conjunto. A pesar de que existen innumerables compuestos que podrían ser aptos para dicha tarea, se optó por el uso de un puente de adherencia, ya que resultan ser suficientemente versátiles para la variedad de soportes a estudio y sus prestaciones para ambientes expuestos.

Como estudio preliminar, se analizaron tres compuestos, uno de uso predominante sobre aluminio expuesto a temperaturas medias, otro de aplicación sobre vidrio y otro universal aplicable sobre todo tipo de superficies. Se aplicaron los diferentes compuestos sobre todos los soportes a estudio, una

única capa homogénea y se incorporó sobre ellos las extrusiones de pasta de titanio.

Todos los compuestos presentaron una buena adherencia sobre los soportes, pero su compatibilidad con la pasta de titanio resultó muy diversa. El compuesto de la marca Titan para superficies de aluminio, presentó una incompatibilidad con la pasta. Al igual que la aplicación directa sobre los soportes, los hilos de pasta se desprendieron nada más comenzar a secarse. En cambio, los otros dos compuestos mantuvieron la adherencia con la impresión tras el secado.

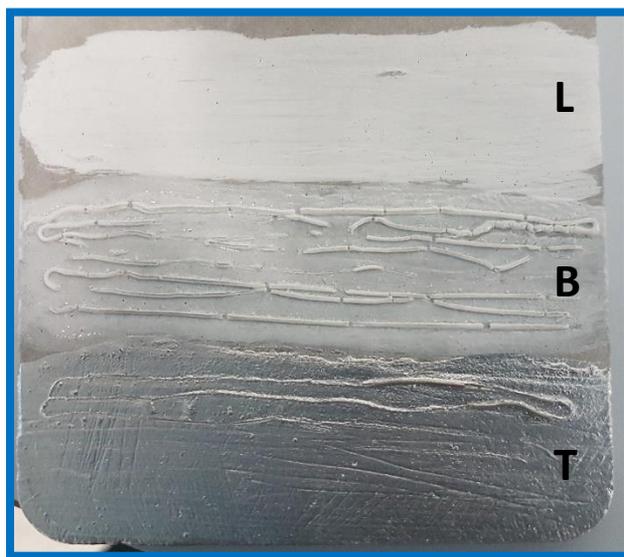


Figura 5.6 Resultado del test inicial de compatibilidad sobre soporte de lechada de cemento tras el tratamiento térmico y la posterior inmersión en agua, Luxens (L), Bruguer (B) y Titan (T) en orden descendente.

Las dos muestras que presentaron buena adherencia, se trataron térmicamente a 150°C para la consecución del sinterizado químico. Tras dicho proceso, las impresiones seguían manteniendo su integridad, por lo que se procedió al estudio de su estabilidad tras la inmersión en agua, ya desmostrado en el capítulo 3 para las impresiones de TiO₂. Sorprendentemente, como se muestra en la figura 5.6, su comportamiento resultó diferente. La impresión sobre el compuesto de la marca Luxens, presentó inestabilidad, fracturándose y

desprendiéndose casi en su totalidad instantes después de su inmersión. Dicho comportamiento, similar al observado en el capítulo 3 en las muestras de pH 2 y pH 3 tratadas térmicamente, apunta a una reacción parcial de compuesto que provoca la reducción del pH de la pasta, lo cual conlleva la insuficiente formación de puentes de oxígeno. Por el contrario, las impresiones sobre el recubrimiento acrílico de uso universal de la marca Bruguer, tuvo una respuesta satisfactoria y no presentó alteración ninguna. Por ello, el resto del presente estudio se procedió únicamente con el uso de este último compuesto.

Tras el estudio de la compatibilidad del puente de adherencia tanto con el soporte como con la impresión de nanopartículas de titania, resulta necesario estudiar las limitaciones en el diseño. Debido a la retracción de la pasta de titania, estimada en aproximadamente un 5 %, durante el secado y posterior tratamiento térmico, son de esperar tensiones por la limitación causada por la adherencia al soporte en la retracción de la pasta.

Para la estimación de la longitud a la cual las tensiones generadas sobrepasan la resistencia a tracción de la impresión, se imprimieron sobre vidrio diseños en forma de línea continua de 40mm. En este caso, tanto el puente de adherencia como la pasta de titania fueron impresas, haciendo uso de los dos extrusores independientes con los cuales cuenta la impresora 3D utilizada. En la figura 5.7 se presenta una de las muestras en estado fresco, nada más ser impresa. Se observa la distribución continua del hilo impreso con una punta de 580 μm .

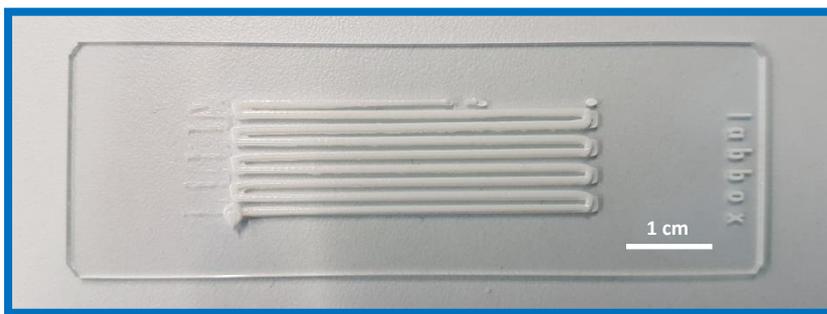


Figura 5.7 Impresión 3D en forma de línea continua de puente de adherencia acrílico y nanotitania en 3D sobre vidrio, antes del tratamiento térmico.

Tras el tratamiento térmico a 150°C, en la figura 5.8 se observa como el filamento impreso presenta fracturas transversales debido a la tensión generada durante la retracción. En general, las fracturas se presentan con una separación de entre 4 y 5 mm en algunas zonas.

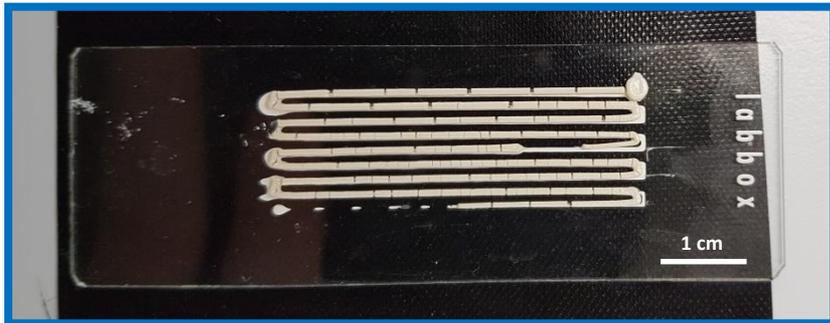


Figura 5.8 Impresión 3D en forma de línea continua de puente de adhesión acrílico y nanotitanio en 3D sobre vidrio, después del tratamiento térmico a 150°C durante 2 horas.

En la figura 5.9 se muestra una impresión en forma de línea discontinua de 5mm de longitud sobre soporte de aluminio, una vez ha sido tratado térmicamente. Como se observa en la figura, la impresión no presenta fracturas, por lo que se establece que el límite de longitud continua para la impresión sobre soportes es de 5mm. También se observa una falta generalizada de homogeneidad en la impresión, cuya causa se establece en la direccionalidad de impresión, así como en la velocidad de impresión y retracción.

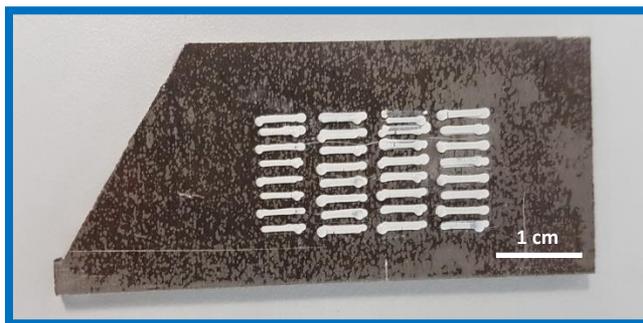


Figura 5.9 Impresión 3D en forma de línea discontinua de puente de adhesión acrílico y nanotitanio en 3D sobre aluminio, tras tratamiento térmico a 150 durante 2 horas.

Haciendo uso de los mismos parámetros, se imprimió sobre lechada de cemento, observándose un problema añadido. Debido a la porosidad de este soporte, el secado de puente de adherencia resultó mucho más rápido que en los soportes de aluminio o vidrio. Tras tratar de superar dicha problemática mediante el incremento de la cantidad de puente de adherencia extruido, se observó que ello llevaba al deslizamiento de la extrusión de titanio durante la impresión. Por ello, a falta de un estudio específico, se optó por el protocolo del estudio preliminar, el cual consiste en la impresión de una capa sobre todo el soporte y la impresión tras un periodo de secado de 30 minutos.

En la figura 5.10 se presenta la impresión sobre lechada de cemento con los mismos parámetros que los utilizados para la impresión sobre aluminio de la figura 5.9. En este caso, la falta de homogeneidad resulta aún más evidente, constatando la gran influencia de la altura durante la impresión, y, por tanto, la homogeneidad del espesor del soporte.



Figura 5.10 Impresión 3D en forma de línea discontinua de nanotitanio en 3D sobre capa de puente de adherencia acrílico en fresco y soporte de mortero de cemento, tras tratamiento térmico a 150°C durante 2 horas.

Tras la modificación de la dosificación de la lechada de cemento para obtener una mayor fluidez y por tanto homogeneidad del soporte resultante, y tras los ajustes en los parámetros de impresión concernientes a la direccionalidad, velocidad de impresión y velocidad de extrusión, se procedió nuevamente. En la figura 5.11 se presenta la impresión de TiO_2 sobre soporte de lechada de cemento tras los ajustes mencionados. Como se puede observar, la impresión resultante presenta una gran homogeneidad, sin observarse casi defectos, y al igual que en la impresión sobre aluminio, las impresiones de 5mm de longitud no presentan fracturas tras el tratamiento térmico.

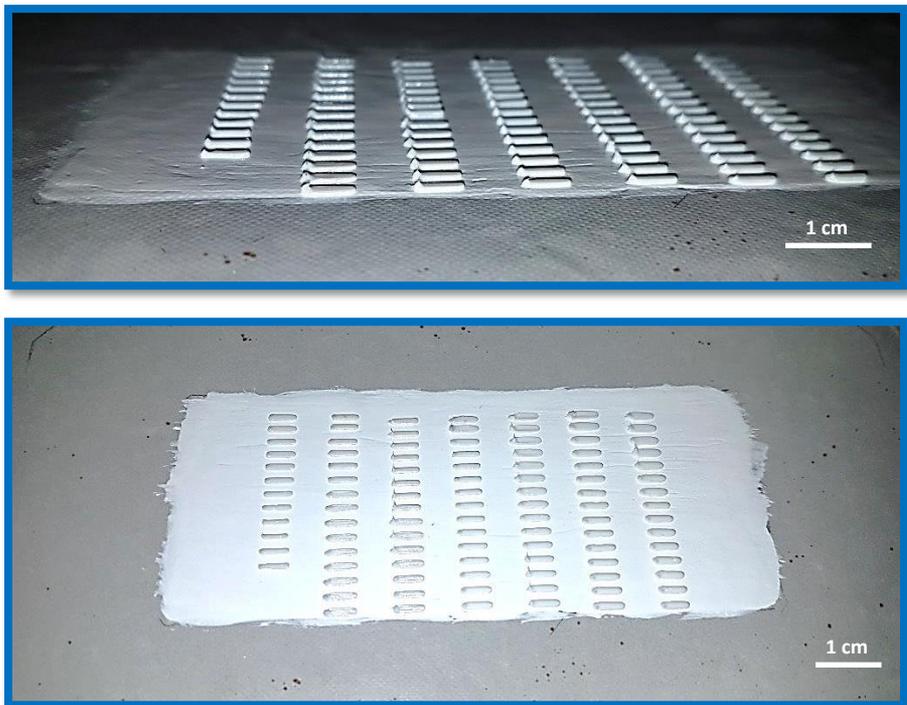


Figura 5.11 Impresión 3D en forma de línea discontinua de nanotitanía en 3D sobre capa de puente de adherencia acrílico tras secado parcial y soporte de mortero de cemento, tras tratamiento térmico a 150°C durante 2 horas.

5.3.2 Actividad fotocatalítica

La caracterización fotocatalítica se llevó a cabo a fin de cuantificar la capacidad de eliminación de acetaldehído de una solución tradicional de incorporación de TiO_2 en masa en comparación con la impresión 3D planteada en este trabajo. Para dicha cuantificación, se utilizaron los reactores que se muestran en las figuras 5.12 y 5.13. El área de estudio tiene un área de 26.5 cm^2 , y una sección transversal de 3.2 cm^2 .



Figura 5.12 Reactor de mortero de cemento con 5% de nanotitania en masa.



Figura 5.13 Reactor de mortero con impresión 3D de titania en línea discontinua.

El dióxido de titanio correspondiente al área de estudio contenido en el volumen de lechada de cemento es aproximadamente de 1.3 g. La impresión 3D que se utilizará en la comparación, la cual consiste en 11 filas y 7 columnas de líneas de 5 mm de longitud impresas con un diámetro de punta de 580 μm , distribución idéntica a la figura 5.11 ajustada a las dimensiones del área de estudio, lo cual equivale a 330 mg de TiO_2 .

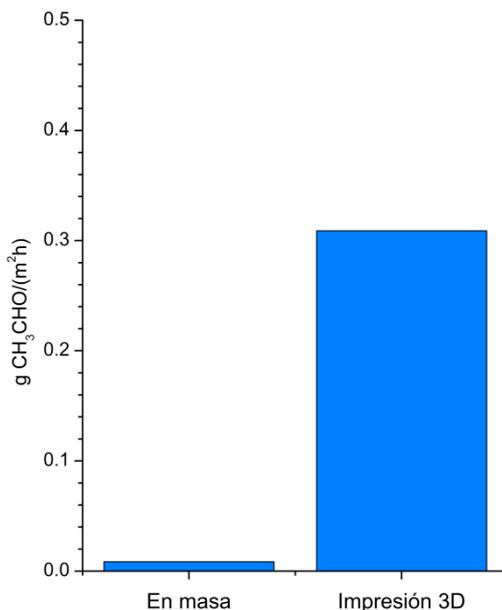


Figura 5.14 Masa de acetaldehído descompuesto a CO_2 en función de la aplicación del TiO_2 .

En la figura 5.14 se compara la cantidad de acetaldehído descompuesto a CO_2 por ambos reactores a igualdad de condiciones. Temperatura ambiente y presión atmosférica, en la cual se hizo circular una mezcla de aire sintético y vapor de agua, con un contenido del 1% de acetaldehído en volumen de la fase gaseosa. Resulta evidente la gran diferencia en la actividad entre ambas aplicaciones. La aplicación en masa de las nanopartículas hace que la inmensa mayoría de ellas queden en el interior de la matriz cementícea. De esta forma, su comportamiento frente a procesos de abrasión no afectará a la actividad, ya que, a pesar de la pérdida de las nanopartículas de la superficie, nuevas quedarán

expuestas. Resulta adecuado para aplicaciones expuestas a la abrasión, como aceras o carreteras, pero no resulta efectivo a efectos prácticos con una actividad de $0.008 \text{ g CH}_3\text{CHO}/(\text{m}^2\text{hg}_{\text{cat}})$.

En cambio, la impresión 3D resulta significativamente más activa. Con una degradación de $0.31 \text{ g CH}_3\text{CHO}/(\text{m}^2\text{h})$, presenta una actividad casi 40 veces superior. La incorporación del TiO_2 en superficie, sin ningún elemento que bloquee su actividad favorece los resultados obtenidos. Pero teniendo en cuenta que para obtener su alta actividad se ha prescindido de otros compuestos que le doten de una resistencia mecánica alta, su aplicabilidad está dirigida a superficies verticales como fachadas y muros o elementos horizontales como cubiertas no transitables.

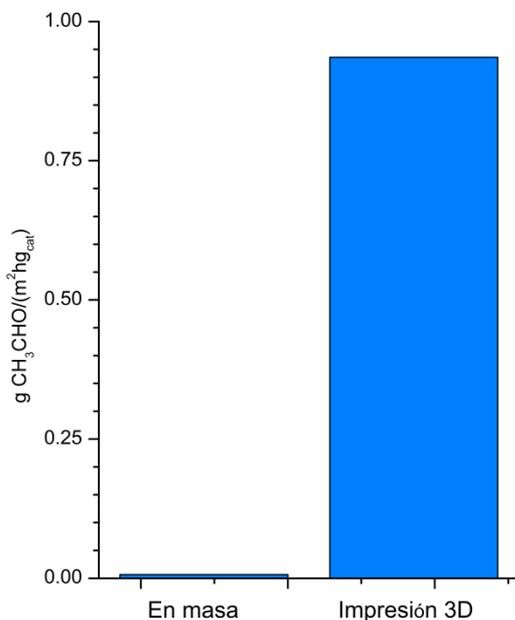


Figura 5.15 Masa de acetaldehído descompuesto a CO_2 en función de la aplicación de TiO_2 , normalizado a gramo de catalizador utilizado.

Además de la actividad anteriormente contrastada, hay que tener en cuenta la cantidad de titanía de cada una de las aplicaciones. La aplicación en masa, con 1.3 g en la parte del soporte estudiado (7.9 g en el total de la lechada de cemento), es aproximadamente 4 veces superior a los 330 mg con los que cuenta

la impresión 3D. Por ello, normalizando los resultados por gramo de catalizador, la impresión 3D tiene una capacidad más de 120 veces superior al de la aplicación en masa, acercándose, como se muestra en la figura 5.15, al gramo de acetaldehído descompuesto por unidad de superficie y gramo de catalizador.

Por último, destacar la capacidad de mejora de los resultados obtenidos por la aplicación impresa en 3D, ya que, mediante la modificación del diseño, podría compactarse más la impresión y reducirse el diámetro de extrusión, obteniendo así mayores cantidades de titania impresa por unidad de superficie.

5.3.3 Valor añadido estético

A pesar de que no sea el objetivo principal de la aplicación, esta puede ser utilizada con una doble función, añadiendo un valor estético adicional. El mero hecho de tratarse de una aplicación a través de la impresión 3D, permite la fácil adaptación del diseño a cada caso. De esta forma, la impresión de titania podría disponerse de tal forma que, además de la purificación del aire, esta forme patrones, figuras, rótulo o incluso logotipos.

En el caso concreto de los soportes de matriz cementícea, la complicación añadida de la necesidad de un estudio específico sobre la absorción y secado del puente de adherencia, imposibilita la realización de una prueba de concepto, ya que al incorporar el puente de adherencia en forma de capa uniforme y tratarse este de color blanco al igual que la titania, el contraste visual entre ambos es limitado. Pero una vez solucionado, el contraste entre el tono gris de las matrices cementíceas permitiría dicho uso.

En el caso de vidrio resulta aún más obvio. Estamos habituados a ver grandes fachadas de vidrio, en los cuales, las zonas correspondientes a forjados o incluso las partes bajas de cada planta, con vidrio esmerilado u opacado. La incorporación de patrones densos de impresión podría cumplir dicha función además de la purificación de aire ya demostrada. Otro de los usos podría ser la implementación de figuras con un objetivo meramente estético, o rótulo, logotipos o eslóganes de aplicación en marketing.

Como prueba de concepto de ello, se muestra en la figura 5.16 la impresión de un patrón poligonal mediante líneas discontinuas sobre vidrio.

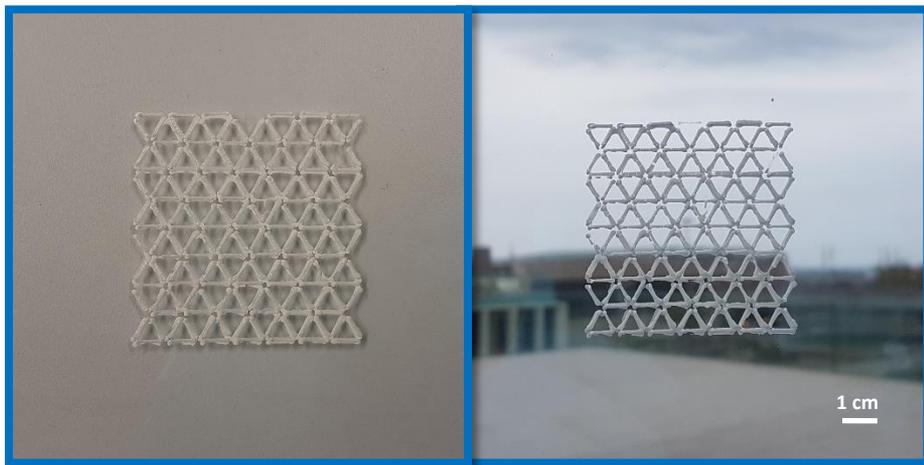


Figura 5.16 Impresión 3D de TiO_2 sobre vidrio con fines estéticos

5.4 Conclusiones

En este capítulo se ha estudiado la compatibilidad de la impresión 3D de titanía sin aglutinantes con diferentes materiales de construcción como sustrato. La formación del mismo mecanismo de unión que tiene lugar entre las nanopartículas de TiO_2 , no tiene lugar entre el catalizador y los sustratos. Tras la evaluación de tres compuestos como puente de adherencia entre el sustrato y la impresión, se han obtenido resultados satisfactorios con uno de ellos, un compuesto acrílico en base acuosa. A pesar de la compatibilidad, se han observado limitaciones originadas por la retracción de la pasta de nanopartículas durante el proceso de sinterizado químico. La fracturación ocasionada por las tensiones generadas a causa de la retracción, limitan la longitud de las impresiones a 5mm.

Se han fabricado reactores fotocatalíticos mediante una metodología sencilla, consistente en la incorporación de un marco de PDMS, la incorporación de entrada y salida de gases y el sellado mediante un film adhesivo transparente.

Se ha demostrado la alta actividad fotocatalítica de la impresión 3D en comparación con la adición de nanopartículas en masa, aproximadamente 40 veces superior. Estos resultados quedan reforzados con la normalización por masa de catalizador utilizado, elevando la diferencia entre ambas soluciones a 120 veces.

El hecho de tratarse de una técnica basada en el uso de la tecnología de impresión 3D presenta una ventaja adicional, la posibilidad del uso de diseños que aporten un valor estético añadido a la funcionalidad fotocatalítica.

Ha quedado demostrada la viabilidad de la impresión 3D de titania como método para la preparación de elementos de fachada con altas capacidades de purificación de aire. A pesar de las limitaciones existentes, como la necesidad del uso de un puente de adherencia, la diferencia en la capacidad fotocatalítica de este nuevo concepto abre la puerta a una nueva generación de materiales de construcción que permita dar solución a parte del problema de la contaminación atmosférica de áreas urbanas. Además, cabe destacar el potencial de desarrollo, mediante la densificación de los patrones de impresión, así como mediante la disminución del diámetro de extrusión, obteniendo resultados aún mejores en la actividad fotocatalítica. Por otro lado, la posibilidad de la modificación o adaptación de los patrones o figuras, permite obtener un valor estético añadido.

6 Impresión 3D de fotocatalizadores de Au/TiO₂ para fotoproducción de hidrógeno

6.1 Introducción

El grave problema ambiental y de salud que supone la contaminación del aire, ha puesto el foco en las energías renovables, ya que la producción energética a partir de combustibles fósiles es el principal causante de dicho problema. La apuesta por la energía renovable se ha focalizado principalmente en la producción de energía fotovoltaica debido a la abundancia y la distribución global que supone el aprovechamiento de la luz solar. A medida que el uso de esta tecnología ha ido en aumento, el problema de la producción discontinua se

ha vuelto más evidente debido a las limitaciones en la tecnología de almacenamiento eléctrico. En consecuencia, el foco sobre el hidrógeno como vector energético se ha visto reforzado debido a su alta densidad de energía y capacidad de almacenamiento. En este contexto, la producción directa de hidrógeno a partir de la luz solar a través de la fotocatalisis evitaría pasos intermedios, mejorando la eficiencia del sistema.

El TiO_2 es de hecho uno de los semiconductores ampliamente utilizados para la producción de hidrógeno fotocatalítico. Sin embargo, su actividad fotocatalítica es limitada debido a la recombinación del electrón-hueco. Para hacer que el TiO_2 sea adecuado, se recomienda encarecidamente la deposición de nanopartículas metálicas. La deposición de oro mejora la actividad fotocatalítica tanto de TiO_2 cristalino como nanocristalino. La eficiencia de la actividad fotocatalítica está controlada por la forma y el tamaño de las nanopartículas de oro, así como la metodología de deposición, la cual juegan un papel importante [157].

Los reactores catalíticos microestructurados consisten en estructuras rígidas tridimensionales simples cubiertas por un catalizador. Los monolitos, tradicionalmente utilizados para aplicaciones catalíticas térmicas, generalmente se fabrican por extrusión en el caso de los cerámicos, o se producen a partir de láminas en el caso de los metálicos. Tienen una forma muy limitada y, por lo tanto, su aplicación en fotocatalisis se limita a fuentes de luz de fibra óptica [65].

Sin embargo, adaptar el diseño así como las características de la geometría del canal, el diámetro, la porosidad y la relación superficie-volumen son cruciales para maximizar la transferencia de masa y de calor que lleva a reactores catalíticos más activos y estables, disminuyendo la generación de calor residual, minimizando el consumo de energía y aumentando la eficiencia de la producción [107]. En el caso de los reactores fotocatalíticos, la adaptabilidad del diseño a las diferentes fuentes de luz es de suma importancia para optimizar el aprovechamiento de la luz y así aumentar la eficiencia del sistema. La capacidad de controlar la microestructura y la geometría de los materiales activos, no solo proporciona mayores relaciones de superficie a volumen, sino que al mismo tiempo requiere de menos carga de catalizador, lo que puede resultar en la intensificación del proceso y el ahorro de costes [125].

En consecuencia, la fabricación aditiva (AM) proporciona muchos beneficios como tecnología para producir reactores catalíticos y fotocatalíticos debido a su capacidad para construir diseños con mayor libertad de forma adaptados a cada circunstancia.

No obstante, no todas las técnicas de fabricación aditiva (AM) son capaces de procesar directamente materiales activos en microestructuras catalíticas, pero pueden proporcionar una fabricación de microrreactores rápida, barata y personalizable con una fácil ampliación y creación rápida de prototipos. Ejemplo de ello es el trabajo de Castedo *et al.* [156,158] sobre la fabricación de microrreactores de silicona que contienen microcanales mediante moldeo de réplica con un fotocatalizador de Au/TiO₂ inmovilizado para producir hidrógeno a partir de mezclas de agua – etanol.

En los capítulos anteriores se han presentado los resultados que demuestran la viabilidad de la impresión 3D de nanopartículas de TiO₂ sin aglutinantes y a baja temperatura mediante la sinterización química. Además de la ya demostrada alta actividad para la fotooxidación de compuestos orgánicos volátiles, la impresión 3D de titanía puede tener muchas otras aplicaciones, las cuales añaden valor adicional a dicha tecnología. Como valor añadido, se plantea su aplicabilidad para la producción energética, más concretamente para la producción de hidrógeno.

En este capítulo, se exponen los resultados de la adaptación de la técnica de impresión 3D de titanía mediante la sinterización química para la fabricación de monolitos de Au/TiO₂ para producir hidrógeno a partir de mezclas de agua y etanol. Tomando como referencia el método de impresión 3D de optimizado en el capítulo 3, las nanopartículas de oro preformadas se incorporan mediante dos procedimientos diferentes, para lo cual se lleva a cabo un estudio de los parámetros de cada método y la carga de catalizador. Además, se expone un estudio de la influencia del diámetro de filamento, utilizando el mismo método de incorporación y carga de nanopartículas de oro.

6.2 Materiales y métodos

6.2.1 Fabricación de monolitos de Au/TiO₂

El polvo de óxido de titanio (IV) Aeroxide P90 (tamaño de partícula de 13 nm, anatasa al 70-80%, 20-30% de rutilo, superficie específica de 90 m²/g) se adquirió en Evonik (Alemania). El ácido clorhídrico utilizado fue de una concentración del 37% (Panreac) y el agua desionizada de Millipore.

Las nanopartículas de Au preformadas consistieron en núcleos de Au metálicos (2.5 nm de diámetro) recubiertos por una capa protectora de dodecanotioles y se prepararon según la metodología anteriormente descrita por Brust *et al.* [64] y aplicada por Llorca *et al.* [159].

Para la fabricación de monolitos Au/TiO₂ se utilizaron dos procedimientos diferentes, pre-impregnación y post-impregnación (Figura 6.1), los cuales principalmente difieren en el momento de incorporación de las nanopartículas de oro preformado; pre-impregnación (previa a la impresión 3D) o post-impregnación (posteriormente a la impresión 3D)

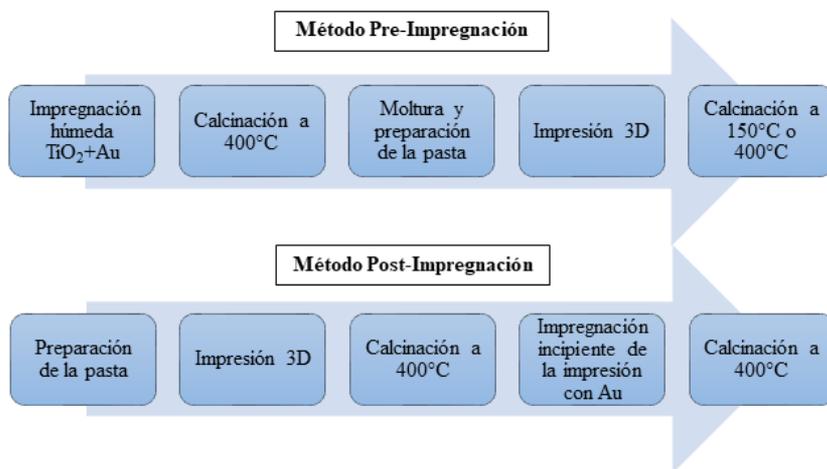


Figura 6.1 Esquema de los procesos de preparación de las muestras en los métodos de pre-impregnación y post-impregnación.

En el primer método, la pre-impregnación, el polvo de TiO₂ P90 se impregnó con solución de nanopartículas de oro preformadas mediante impregnación en húmedo. Posteriormente, el polvo se calcinó a 400°C durante 2 h y una velocidad de calentamiento de 2°C/min. El tratamiento térmico es el optimizado para la eliminación protectora de dodecanotioles y la interacción metal-soporte descrita por Llorca *et al.* [159]. Después de la molienda, se utilizó el polvo de Au/TiO₂ en lugar de P90 para la preparación de pasta y la impresión siguiendo el método descrito en el capítulo 3 (66% de sólidos, HCl 0.5 M). Los monolitos frescos se calcinaron a 150°C y 400°C para comparar su efecto sobre las nanopartículas de oro.

En el segundo método, la post-impregnación, los monolitos se fabricaron utilizando la metodología optimizada en el tercer capítulo. Se prepararon pastas de dióxido de titanio añadiendo polvo de nanopartículas a una solución acuosa ácida (66% de sólidos, HCl 0.5 M). Después de imprimirse, las muestras fueron calcinadas a 400°C en lugar de 150°C para asegurar que no sufrieran cambios durante la próxima calcinación que pudieran encapsular las nanopartículas de oro. El siguiente paso fue la impregnación húmeda incipiente de las impresiones con una solución de tolueno y las nanopartículas preformadas de oro. Tras el secado a temperatura ambiente durante una hora para la evaporación del tolueno, las muestras se calcinaron a 400°C para eliminar la protección del dodecanotiol y lograr la interacción metal-soporte.

El diseño de las muestras impresas consistió en un cilindro de 20 mm de diámetro con 4 capas de altura y 2 capas de perímetro. La altura de la capa y la superposición del filamento se establecieron al 85% del diámetro de la boquilla para asegurar la adhesión de los filamentos. El relleno se formó en pila de leña con un cincuenta por ciento de filamentos, que, junto con el resto de los parámetros, forma impresiones de tipo membrana con una sección abierta de aproximadamente 10%. Usando estos parámetros, se imprimieron monolitos con puntas de 580 micras de diámetro (Figura 6.2, izquierda) para el estudio principal. Después de la optimización de la metodología de preparación, el diseño de los monolitos se redujo y se imprimió con puntas de 410 y 200 micras (Figuras 6.2 centro y derecha respectivamente).

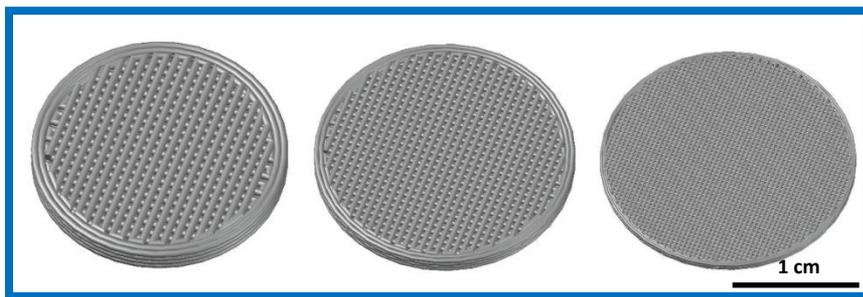


Figura 6.2 Diseño en 3D de las impresiones tipo membrana con puntas de 580, 410 y 200 micrómetros de diámetro, respectivamente.

6.2.2 Caracterización

6.2.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy) se utilizó para verificar las muestras impresas en 3D de las estructuras de pila de leña y sus dimensiones. Además, la distribución de nanopartículas de oro para cada método se analizó cualitativamente con un detector de electrones de back-scatter. Para los análisis, se utilizó la estación Neiss40Crossbeam de Zeiss, equipada con un equipo fuente de electrones de emisión de campo. Las imágenes se obtuvieron con un potencial eléctrico de 5-15 kV. Las muestras se colocaron en el portaobjetos y se cubrieron con un revestimiento de carbono mediante deposición física de vapor (PVD, Physical Vapour Deposition) para asegurar la conductividad de las muestras.

6.2.2.2 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Las muestras se analizaron con el objetivo de comparar el contenido de oro en la superficie entre ambas metodologías, y el análisis del posible efecto del proceso sobre las nanopartículas de oro. Se realizaron análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) en un sistema SPECS equipado con una fuente de ánodo XR50 que funciona a 150 mW y un detector Phoibos 150 MCD-9. La

energía de paso del analizador hemisférico se ajustó a 25 eV y el paso de energía se ajustó a 0.1 eV.

6.2.3 Caracterización de la actividad fotocatalítica

Con el objetivo de cuantificar la capacidad fotocatalítica de los monolitos Au/TiO₂ impresos en 3D, se estudió la fotoproducción de hidrógeno a partir de los mismos. Las muestras se colocaron en un reactor mediante una junta tórica para garantizar el flujo continuo de gas desde el interior. Se pasó un flujo de gas de argón de 20 ml/min a través de un burbujeador con una solución de agua desionizada y etanol para obtener una proporción de 90/10 de agua/etanol en fase gaseosa. Los monolitos fueron iluminados por cuatro LED UV (365 nm), generando una radiación de 58 mW/cm² en la entrada de los monolitos. La salida del reactor se conectó a un cromatógrafo de gases Agilent 490 Micro equipado con columnas MS 5 Å, Plot U y Stabilwax para un análisis completo y directo de los productos.

Las pruebas se iniciaron en la oscuridad para la estabilización del oxígeno, tras lo cual, se encendió la luz. Estas condiciones se mantuvieron durante 6 horas para asegurar la estabilización de la reacción fotocatalítica. Después de que se apagó la luz y el flujo de gas se mantuvo durante media hora hasta llegar a las condiciones previas de la prueba.

6.3 Resultados y discusión

6.3.1 Caracterización de los monolitos de Au/TiO₂ impresos en 3D

La figura 6.3 A muestra la sección con estructura de la pila de leña de los monolitos Au/TiO₂ impresos en 3D recreado por mediante la reconstrucción de la tomografía de rayos X, imagen del post-impregnado (Figura 6.3 B) y pre-impregnado (Figura 6.3 C).

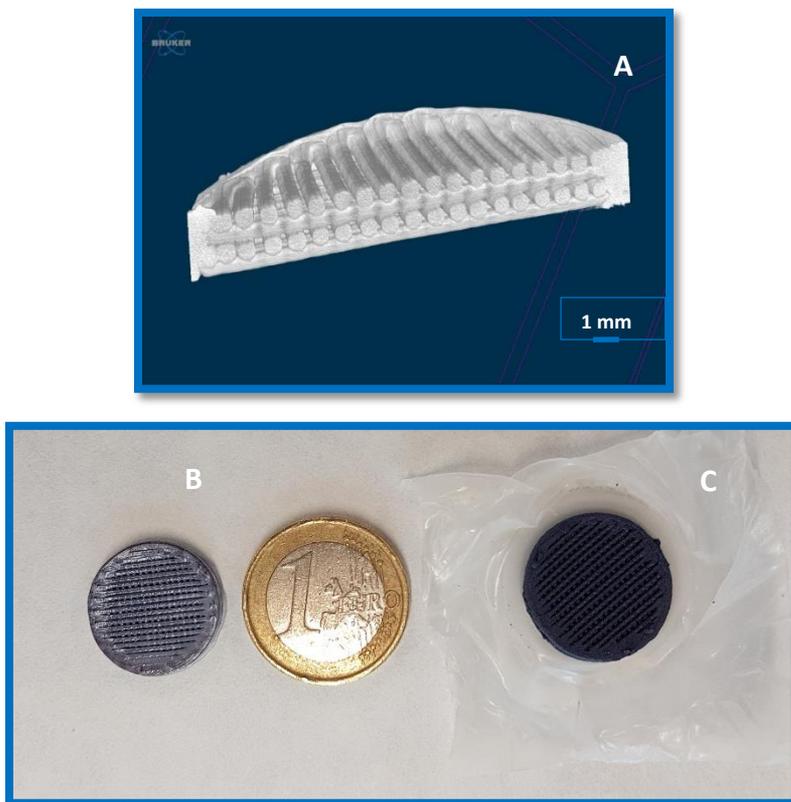


Figura 6.3 Fotografía de muestras preparadas mediante post-impregnación (izquierda) y pre-impregnación (derecha).

La morfología del catalizador fue estudiada por SEM, encontrando una distribución de partículas de TiO_2 13 nm homogénea esperada. Por otra parte, la distribución de las nanopartículas de oro se analizó comparando su presencia en la superficie con el centro del filamento entre ambos métodos de preparación. En la figura 6.4, los superiores corresponden a las imágenes de muestra del método de pre-impregnación, la figura 6.4A a la superficie del filamento y la figura 6.4B al centro de la sección del filamento. Las imágenes de los recuadros se obtienen con el detector In-lens y muestran la misma distribución de nanopartículas de TiO_2 . Las imágenes principales corresponden al mismo punto

obtenido por el detector de retrodispersión (backscatter), mostrando que la presencia de nanopartículas de oro como puntos brillantes. Ambas imágenes muestran concentraciones similares de nanopartículas de oro, lo que está en concordancia con el método de preparación.

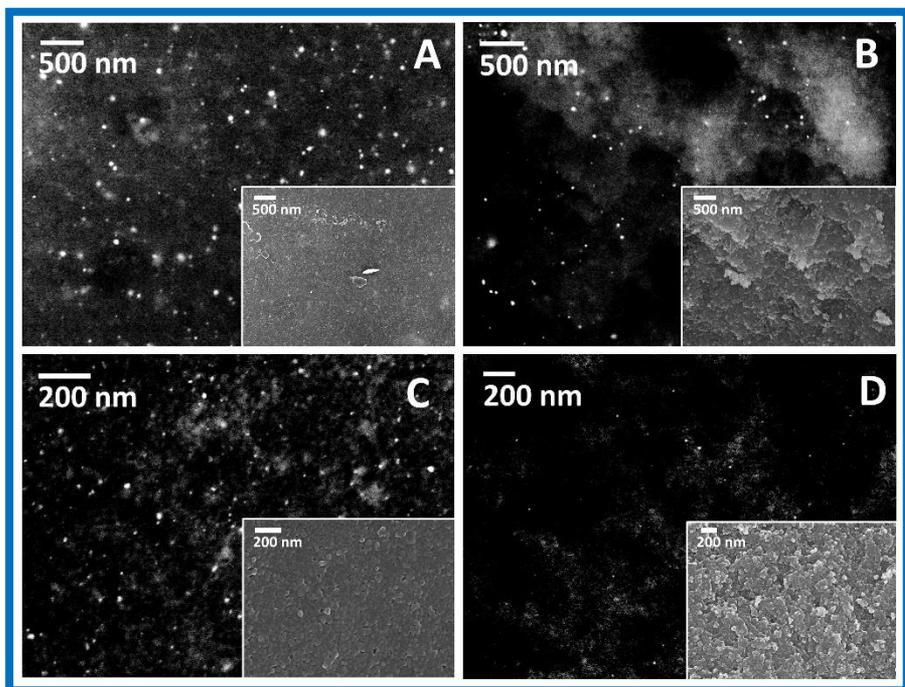


Figura 6.4 A) Pre-impregnado 1% Au, superficie B) Pre-impregnado 1% Au, interior C) Post-impregnado 0.1% Au, superficie D) Post-impregnado 0.1% Au, interior. Imágenes obtenidas mediante el detector de retrodispersión, mostrando el oro como los puntos más brillantes. Imágenes de los recuadros obtenidas mediante el detector de In-lens, mostrando las nanopartículas de TiO₂.

Las figuras 6.4C y 6.4D muestran la misma distribución de imágenes, pero en este caso de las muestras post-impregnadas. Las nanopartículas de TiO₂ son las mismas que en la muestra anterior (Recuadros de las figuras 6.4A y 6.4B). Sin embargo, la distribución de partículas de oro no es homogénea según el método de post-impregnación. La impregnación húmeda incipiente de las nanopartículas de oro en la superficie del monolito impreso en 3D limita su transporte por los

poros, mostrando una concentración similar de oro en la superficie (Figura 6.4C), en contraste con una considerablemente menor presencia en el centro del filamento (Figura 6.4D).

Los análisis de microestructura están de acuerdo con los parámetros de impresión 3D y la composición de la pasta. En la figura 6.5, se muestran imágenes a la misma escala de cada muestra de diámetro de filamento, correspondientes con los diseños de la figura 6.2. El diámetro de los filamentos es ligeramente más pequeño que el diámetro de la punta debido a la retracción de la pasta, que es aproximadamente del 5%.

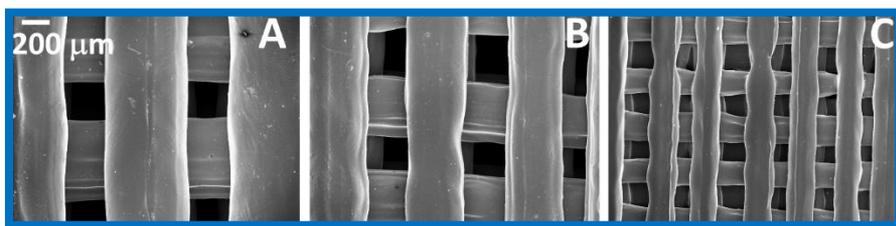


Figura 6.5 Canales de las impresiones realizadas con puntas de diversos diámetros A) 580 μm B) 410 μm C) 200 μm .

Se realizó un análisis por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X para cuantificar la presencia de oro en la superficie de las impresiones. Como se muestra en la figura 6.6, los espectros Au 4f de las muestras son muy similares, pero la posición de la señal de la señal Au 4f difiere de la teórica para el oro metálico. Todas las muestras presentan un cambio a energías de enlace inferiores, más exactamente un cambio de aproximadamente 0.7 eV desde el 83.8 eV teórico para Au 4f 7/2 a 83.1 eV. Este cambio que afecta la posición manteniendo la distancia de 3.7 eV entre Au 4f 7/2 y 5/2 del oro metálico, aparentemente se debe a la interacción con el soporte. Como Arrii *et al.* [160] descubrieron, la electronegatividad del dióxido de titanio arrastra señal de oro a energías de enlace entre 83.4 y 82.9 eV, dependiendo de si es fresca o después de la reacción.

Respecto a la cuantificación, la relación entre el porcentaje atómico de oro y el correspondiente a la cantidad total de TiO_2 es del mismo orden de magnitud para ambas metodologías. Este resultado, de acuerdo con los resultados de SEM,

implica que el método de impregnación posterior mantiene las nanopartículas de oro en la superficie con un transporte limitado al interior de los filamentos. Además, la diferencia de carga de oro entre muestras, diez veces menor, parece indicar que el método de impregnación posterior puede ser un método más optimizado ya que la reacción fotocatalítica ocurre principalmente en la superficie.

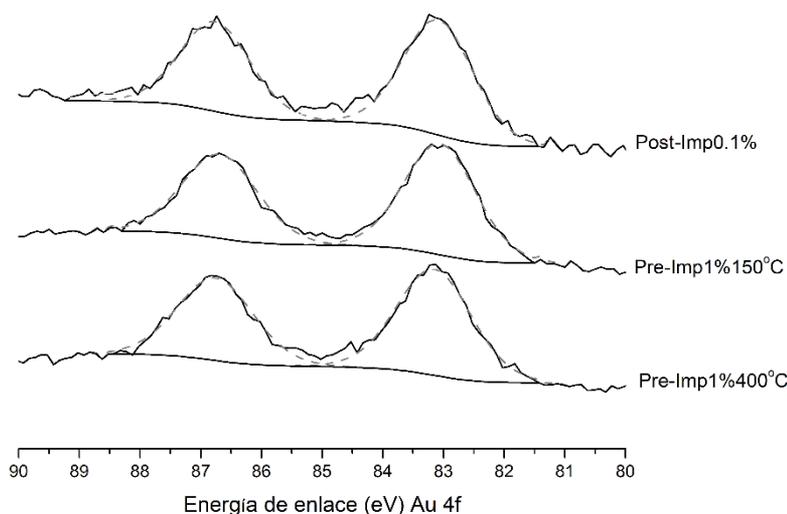


Figura 6.6 XPS Au 4f de muestras impregnadas mediante los diferentes métodos.

Finalmente, hay una disminución de la señal C 1s y Cl 2p desde 150°C pre-impregnado a 400°C pre-impregnado, lo que implica un proceso de limpieza de la superficie.

6.3.2 Actividad fotocatalítica

Se llevaron a cabo pruebas fotocatalíticas para comparar diferentes parámetros de la metodología de preparación y la influencia de los diseños en la fotoproducción de hidrógeno. En las figuras 6.7 y 6.8 se comparan las actividades de las muestras pre-impregnadas, para comprender el efecto de la temperatura de calcinación y el número de capas.

En todos los pares de muestras, la actividad del diseño de 4 capas es mayor que la de 2 capas. Sin embargo, la actividad fue menos del doble, debido a la menor irradiación de las capas más alejadas.

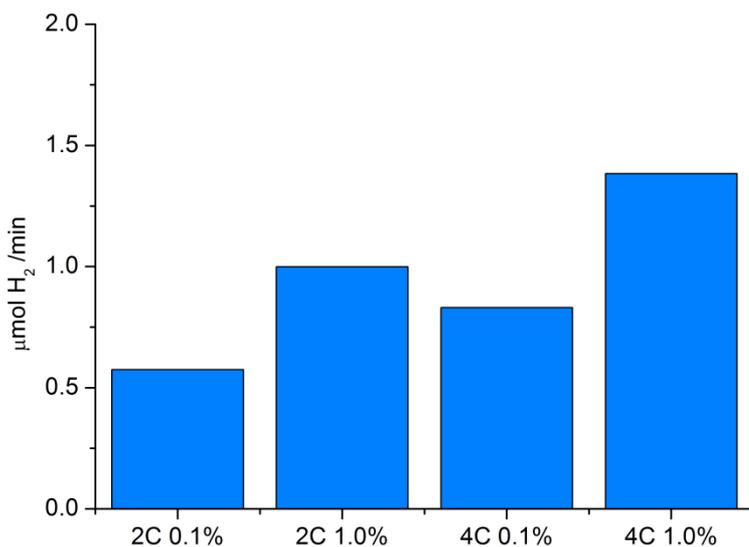


Figura 6.7 Actividad de producción de hidrógeno ($\mu\text{mol}/\text{min}$) de muestras pre-impregnadas, comparación entre 2 capas (2C) y 4 capas (4C) con tratamiento térmico a 150°C .

Por otro lado, se obtuvo un aumento significativo en la actividad si las muestras fueron calcinadas a 400°C en lugar de 150°C . Según los resultados de XPS, que muestra una disminución de las señales C 1s y Cl 2p en muestras calcinadas a 400°C , es probable que sea la causa de un alto rendimiento debido a la limpieza

de la superficie a temperaturas más elevadas eliminando compuestos orgánicos y cloro de la superficie del oro.

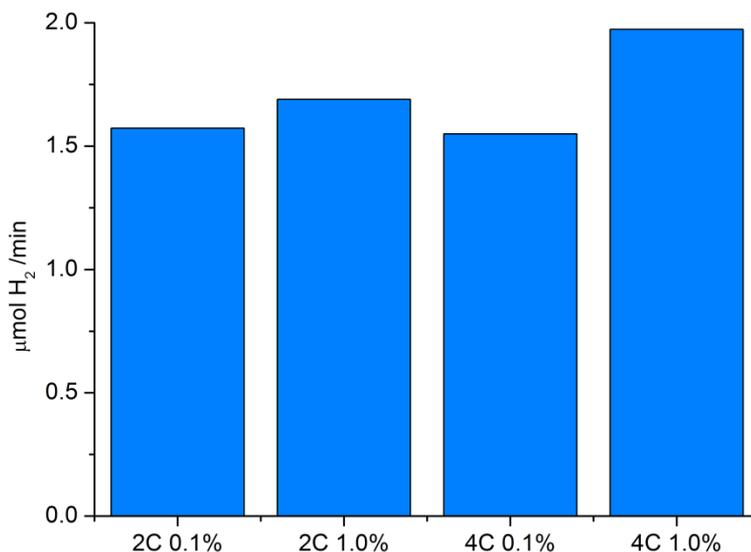


Figura 6.8 Comparación de la actividad de producción de hidrógeno (μmol/min) de muestras pre-impregnadas, comparación entre 2 capas (2C) y 4 capas (4C) con tratamiento térmico a 400°C.

La figura 6.9 muestra las actividades de diferentes cargas de oro para la metodología de preparación mediante pre-impregnación. Se muestran cargas de oro entre 0.1% a 1% sobre el diseño de 4 capas y calcinación de 400°C. Como Jovic *et al.* [161] estudiaron anteriormente, la carga de oro óptima es de alrededor de 0.5-2%. En este caso, la actividad aumenta hasta el 0.6%, desde el cual comienza a descender ligeramente.

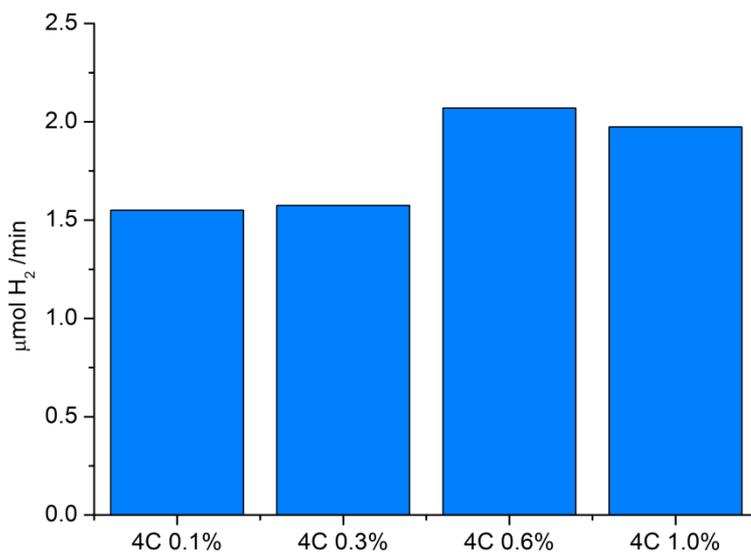


Figura 6.9 Actividad fotocatalítica de producción de hidrógeno ($\mu\text{mol}/\text{min}$), muestras pre-impregnadas en función de la carga de nanopartículas de oro, diseños de 4 capas (4C) tratados a 400°C .

En la figura 6.10, se muestran las actividades de muestras post-impregnadas, pasando las cargas de oro para este método de 0.001% a 0.1%. La carga de oro óptima para este método es de alrededor de 0.05-0.01%, con una diferencia mínima entre ellos.

Estos resultados están en concordancia con los XPS, que mostraron oro similar en la superficie para muestras de ambos métodos con 10 veces menos carga de oro. Al comparar la actividad entre ambos métodos, las muestras post-impregnadas muestran un mayor rendimiento con menos cantidad de oro. Además, la muestra post-impregnada de 0.005% tiene una actividad similar de 0.6% pre-impregnado, siendo la carga de oro más de cien veces menor, lo que demuestra la idoneidad de este método.

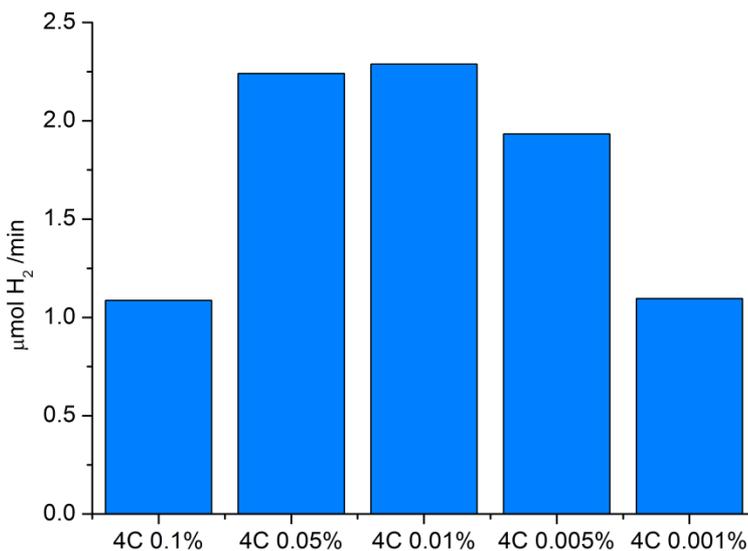


Figura 6.10 Actividad de fotoproducción de hidrógeno (μmol/min) para diferentes cargas de oro por pre-impregnación y calcinación a 400°C y método de impregnación posterior.

Teniendo en cuenta las claras diferencias entre ambos métodos, se seleccionó el método de impregnación posterior con 0.005% de carga de oro para comparar impresiones con filamentos de 580, 410 y 200 micrómetros de diámetro. La comparación del rendimiento de oro que se muestra en la figura 6.11, está en actividad por gramo de oro debido a la diferencia en el peso de las impresiones y como consecuencia en la cantidad utilizada de oro. La producción de hidrógeno de todas las muestras fue similar, entre 0.046-0.050 ml/min, incluso a pesar de la menor cantidad de oro en la muestra de diseño de 200 μm.

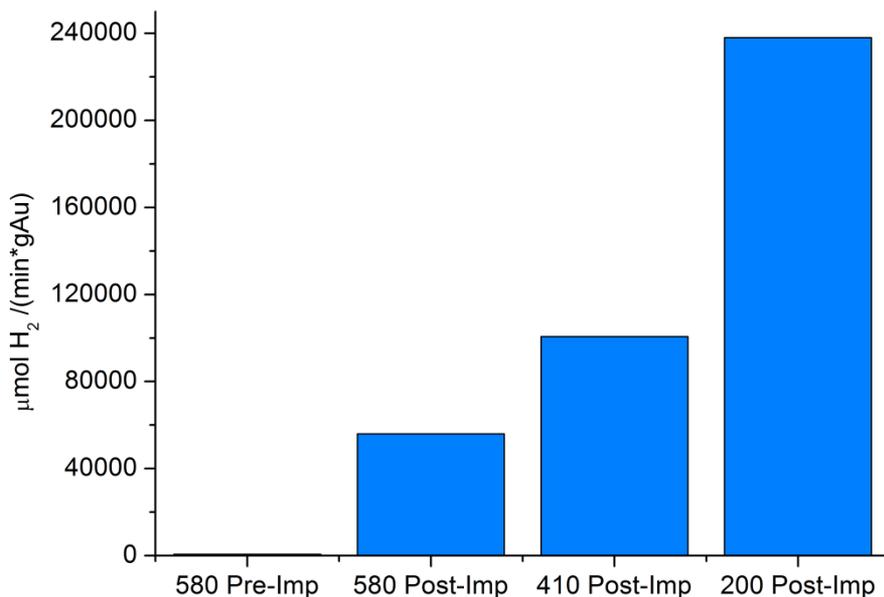


Figura 6.11 Desempeño del oro para diferentes diseños por gramo de oro.

Además, las diferencias en sus propiedades que se muestran en la tabla 6.1 no pueden definir el parámetro principal que hace posible el buen rendimiento de este diseño. El diseño con el filamento más pequeño, también tiene el área superficial aparente más baja y la sección abierta más alta descartando la influencia de la superficie. Como su sección abierta es la más alta, la luz que la atraviesa es mayor. Además, su altura de solo 800 micras implica un corto tiempo de contacto. Todo lo anterior apunta al ancho de los canales pequeños de 180μm como factor principal debido a la cercanía de los reactivos.

Tabla 6.1 Propiedades de los monolitos impresos con diferentes diámetros de filamento.

	Superficie aparente (cm ²)	Sección abierta (mm ²)	Irradiancia recibida (mW/cm ²)	Peso (mg)	Tiempo de contacto (s)
4C 580 μm	24.03	24.0	56.6	680	0.141
4C 410μm	23.01	26.1	55	400	0.109
4C 200μm	19.99	31.7	53.8	160	0.065

La aparente eficiencia cuántica de las muestras con las actividades más altas, fue similar debido a las pequeñas diferencias en la producción de hidrógeno como en la irradiancia de luz recibida, moviéndose todo entre 13.2% y 15.6%.

6.4 Conclusiones

Las nanopartículas de oro preformadas se incorporaron con éxito en monolitos de nanotitania libres de aglutinante impresos en 3D mediante dos métodos diferentes, la pre-impregnación y la post-impregnación. El método pre-impregnado consigue una distribución de oro homogénea en todo el filamento. En este método, se ha observado una gran influencia de la temperatura de la segunda calcinación, mostrando una mayor fotoproducción de hidrógeno si se realiza a 400°C. Los diseños formados por 4 capas presentan una mayor producción que los diseños de dos capas, constatando la actividad de las capas más alejadas de la fuente de luz a pesar de las reducidas dimensiones de los canales. La concentración óptima de oro para este método ha sido del 0.6%. El método de post-impregnación produce distribuciones heterogéneas de las nanopartículas de oro, concentrándose estas principalmente en la superficie. En consecuencia, mediante el método de post-impregnación se ha logrado una concentración de oro similar en la superficie del filamento que con la pre-impregnación con una cantidad de oro diez veces menor. La concentración óptima de oro para el método de post-impregnación se encuentra entre 0.05-

0.01%. Los monolitos pueden llegar a producir valores superiores a 2 $\mu\text{mol}/\text{min}$ de hidrógeno, siendo los valores máximos ligeramente superiores para los preparados mediante la post-impregnación. Además, mediante este método se pueden obtener fotoproducciones de hidrógeno similares utilizando 100 veces menos cantidad de oro.

La comparación entre el diseño formado por diferentes diámetros de filamento y la impregnación posterior con 0.005% de oro arroja fotoproducciones similares. Como cada altura de diseño depende del diámetro del filamento (cuatro capas), el monolito de filamento de 200 μm tiene la menor cantidad de TiO_2 y también de oro. Debido a que este diseño tiene la menor cantidad de catalizador, menor superficie aparente, menor irradiancia recibida, mayor sección abierta y menor tiempo de contacto, tiene un mejor rendimiento, lo que sugiere el alto impacto del ancho de canal menor, el cual mejora la transferencia de masa.

7 Conclusiones

7.1 Conclusión general

El principal objetivo de esta tesis ha sido el estudio y desarrollo de una nueva metodología para la impresión 3D de nanopartículas de TiO_2 que presente menores limitaciones que las ya disponibles para la extensión de su aplicabilidad a la purificación del aire y/o la producción energética mediante la fotocatalisis.

La consecución del objetivo principal viene constatada por la reducción de la temperatura de tratamiento térmico y la eliminación de la necesidad de compuestos ligantes en la metodología de impresión 3D de nanotitanio mediante el sinterizado químico desarrollado en este trabajo. La reducción de las limitaciones del procedimiento de impresión desarrollado respecto a los anteriores, ha permitido su aplicabilidad en procesos de purificación de aire en efluentes concentrados, su implementación sobre materiales de construcción para la purificación de aire de exteriores y su uso en aplicaciones energéticas para la producción de hidrógeno mediante la incorporación de nanopartículas de oro.

7.2 Conclusiones específicas

Se ha logrado cumplir el primer objetivo de forma más que satisfactoria con el desarrollo de una nueva metodología de impresión 3D de nanopartículas de TiO_2 sin la necesidad de aglutinantes y con tratamiento térmico a temperaturas relativamente bajas.

- 1- Se ha constatado la idoneidad de la preparación de pastas ácidas de nanopartículas de TiO_2 de alto contenido en sólidos y baja retracción. Sin la necesidad de aglutinantes, se ha obtenido una reología de las pastas compatible con la impresión 3D mediante la tecnología de extrusión directa de material.
- 2- Se ha demostrado la viabilidad del sinterizado químico como mecanismo de unión entre nanopartículas para la impresión 3D de dióxido de titanio. Se han obtenido unas condiciones mínimas para consecución del sinterizado químico: el uso de soluciones de pH igual o inferior a uno junto con un tratamiento térmico igual o superior a 150°C .
- 3- Se ha llevado a cabo un estudio paramétrico para la determinación de la configuración adecuada del conjunto de variables durante la preparación del código de impresión, siendo los más determinantes el ajuste del volumen de extrusión, la altura de capa y la retracción.
- 4- Se han analizado las características del catalizador tras el proceso de impresión, constatando una afección mínima sobre la estructura del catalizador. La alteración más notable resulta favorable al proceso catalítico debido al aumento del espectro absorbido hasta el rango del visible y la consiguiente reducción del ancho de banda prohibida.
- 5- Se han evaluado diferentes diseños de impresión y su influencia en la fotodegradación de acetaldehído, demostrando una actividad. Se ha demostrado la mayor idoneidad de los diseños de canales de

reducidas dimensiones y pocas capas de altura en contra de los diseños de canales ancho y gran número de capas debido a la gran influencia de la transferencia de masa, la cual se ve favorecida en los canales de menores dimensiones.

Con el objetivo de lograr mejoras en el catalizador, se han estudiado modificaciones en la metodología de impresión 3D, dentro del rango de condiciones mínimas establecidas. El uso de diferentes ácidos, manteniendo el pH de la solución óptima, y/o el uso de temperaturas superiores a la mínima, ha demostrado conllevar modificaciones en la superficie del catalizador, induciendo así cambios en los mecanismos de reacción y la actividad fotocatalítica.

- 6- Se ha constatado que el uso de ácidos monopróticos permite reologías más favorables a la impresión 3D, al contrario que ácidos di/polipróticos. Estos últimos, presentan viscosidades más elevadas y en consecuencia menor contenido de sólidos y mayor retracción, incluso con el uso de mezclas de ácidos monoprótico-polipróticos. Se ha demostrado la incorporación de los aniones provenientes de los ácidos a la superficie del catalizador.

- 7- Se ha analizado la influencia del uso de temperaturas en el rango de 150-400°C, el cual no genera alteraciones en la estructura del catalizador, pero si en la composición superficial de este. El uso de temperaturas elevadas favorece la eliminación de algunos aniones.

- 8- Se ha estudiado la influencia de las diferentes combinaciones ácido-temperatura durante la fabricación en la actividad fotocatalítica, observando que estas pueden resultar favorables o desfavorables en función de la reacción en la cual se aplican.

A fin de desarrollar aplicaciones fotocatalíticas en superficies de construcción mediante la tecnología de impresión 3D desarrollada, se ha estudiado la incorporación sobre sustratos cementíceos, vidrio y aluminio. Esta es viable mediante el uso de un puente de adherencia entre el sustrato y la impresión, logrando elevada actividad fotocatalítica.

- 9- Se ha logrado la compatibilidad de la impresión 3D de nanotitania sobre materiales de construcción mediante el uso de un puente de adherencia intermedio entre la impresión y el sustrato. Se han limitado los diseños a 5mm de longitud de filamento para evitar la fracturación por retracción. Se ha conseguido fabricar pruebas conceptuales de la aplicación de esta tecnología a la purificación de aire de exteriores.

- 10- Se han obtenido actividades fotocatalíticas varios ordenes de magnitud superiores a las aplicaciones hormigón fotocatalítico en masa.

Se ha estudiado la aplicabilidad de las impresiones 3D de titania a la fotoproducción de hidrógeno mediante la incorporación de nanopartículas preformadas de oro. Se han obtenido elevadas producciones de hidrógeno haciendo uso de bajas cuantías de oro mediante la metodología de post-impregnación.

- 11- El método de post-impregnación presenta una mayor actividad fotocatalítica con respecto a la pre-impregnación, incluso cuando la cuantía de nanopartículas preformadas de oro incorporadas es menor, debido a la mayor concentración de nanopartículas de oro en la superficie del filamento en comparación con la distribución homogénea obtenida método de pre-impregnación.

- 12- La impresión 3D de nanopartículas de TiO_2 mediante el sinterizado químico junto con la impregnación de nanopartículas preformadas de oro, es efectiva para su uso en la producción de hidrógeno mediante procesos de fotorreformado de etanol.

8 Perspectivas futuras

La motivación principal de este trabajo de investigación ha sido la búsqueda de alternativas más eficientes para la optimización de la eficiencia de un material como el dióxido de titanio en aplicaciones que permitan hacer del hormigón un material verdaderamente multifuncional. Es evidente que, si se consigue aprovechar la capacidad fotocatalítica de este componente, la función estructural del material se puede ver notablemente mejorada en cuanto a su capacidad de contribuir a la eliminación de contaminantes, sobre todo en zonas urbanas.

Quizás el principal reto que comporta la utilización de la nanotitania de manera extendida en la construcción es la inercia al cambio que caracteriza al sector, causada por el hecho de que la introducción de incluso pequeñas variaciones en los procedimientos constructivos conlleva un impacto económico considerable. De hecho, desde la (re)invención del cemento hace dos siglos, la innovación en las prestaciones de los materiales de construcción con base de cemento ha sido de carácter incremental: se ha avanzado mucho, es cierto, en hacer materiales más resistentes y durables. Pero el paradigma de “mejor cuanto más resistente” ha perdurado hasta hace relativamente pocos años. La introducción de la nanotecnología y las nuevas técnicas de fabricación aditiva (popularmente conocida como impresión 3D) están, poco a poco, pero de manera constante,

consiguiendo que el cemento y el hormigón se vayan convirtiendo en materiales con un importante valor añadido.

El fenómeno de la fotocatalisis es, por definición, un proceso de superficie. Por lo tanto, todas las aplicaciones de fotocatalizadores (concretamente la nanotitania en hormigón) que no aprovechen este material en superficie son ineficientes, y están llamadas a desaparecer. La razón principal por la que la nanotitania en hormigón se ha aplicado (y aún se continúa aplicando) “en masa”, es decir, mezclada con otros componentes como si se tratara de otra adición, ha sido la inercia al cambio comentada con anterioridad y las reticencias a la inversión en nuevas tecnologías. La relación coste/beneficio en gran parte de las actividades del sector de la construcción está entre las más elevadas de cualquier actividad económica actual.

También, aunque de manera más limitada, se han aplicado técnicas de revestimiento de superficies con suspensiones de nanotitania, precisamente para intentar evitar el derroche de recursos y eficiencia que supone su aplicación en masa. Estas técnicas de revestimiento (por ejemplo, espolvoreo o aplicación de pinturas) adolecen, sin embargo, de dos tipos de problemáticas (reales o potenciales). Por un lado, está claro que la durabilidad de una fina capa de material aplicada sobre los elementos estructurales está claramente comprometida por las características del ambiente de exposición y las condiciones de servicio. La adherencia al sustrato sobre el que se aplique no es suficientemente buena en la mayoría de los casos (y especialmente en el caso del hormigón), y su mejora requiere un mantenimiento importante y el uso de materiales de impregnación que reducen sensiblemente la capacidad fotocatalítica del revestimiento. Por otro lado, las técnicas de aplicación de estos revestimientos utilizadas hasta la fecha están fundamentadas en operaciones directamente ejecutadas por operarios en obra. Dado el desconocimiento de los efectos que la inhalación de nanopartículas puede tener a medio-largo plazo, dichas técnicas de aplicación suponen un riesgo de salud laboral difícil de asumir en cualquier sistema moderno de prevención de riesgos.

La fabricación aditiva de superficies microestructuradas de nanotitania ofrece soluciones a las problemáticas citadas anteriormente. No solo se consigue un ahorro muy sustancial de material, sino que también se ha demostrado una mejora sin precedentes en la eficiencia, durabilidad y condiciones de trabajo. En vista de los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, se pueden establecer las siguientes recomendaciones y líneas de trabajo futuro.

Es necesario llevar a cabo una evaluación de la escalabilidad de los procesos descritos. La tecnología desarrollada avala la construcción de una planta piloto, donde se puedan verificar los resultados obtenidos. Se recomienda la puesta en marcha de un sistema de fabricación aditiva para la impresión de microestructuras de nanotitania sobre una superficie aproximada de 1 m^2 , como modelo representativo de posibles aplicaciones en elementos de fachada. Para ello, se requiere la construcción (o adaptación) de impresoras 3D capaces de cubrir dicha superficie, preferiblemente con un sistema de múltiples cabezales de extrusión a fin de aumentar la velocidad de recubrimiento. La escalabilidad del hardware no supone un impedimento tecnológico importante, pues ya existen sistemas capaces de llevar a cabo operaciones de este tipo en elementos constructivos reales.

La eficiencia del proceso fotocatalítico depende de la superficie expuesta del catalizador. Este trabajo ha demostrado la idoneidad de las mallas de hilos de nanotitania de unas pocas decenas o centenares de micras de espesor. Pero, además, la superficie expuesta se puede optimizar con diseños de elementos tridimensionales diferentes. En este trabajo, a modo de ejemplo, se han probado diseños de tipo monolito, membrana y microestructuras tridimensionales más complejas (patrones poligonales con simetrías de “nido de abeja”). Se recomienda llevar a cabo un estudio de diseños adicionales que optimicen la superficie específica por unidad de masa del fotocatalizador.

Las microestructuras 3D de nanotitania han demostrado tener una buena respuesta ante las variaciones de las condiciones de humedad y agentes químicos agresivos. Sin embargo, a día de hoy, la resistencia mecánica de dichas microestructuras es mejorable. Al no tratarse de elementos estructurales o que

tengan que estar expuestos a tensiones (quizás con la única excepción de la carga imprimida por el viento), la resistencia mecánica no se considera un parámetro crítico en la aplicación de esta tecnología. Sin embargo, se recomienda llevar a cabo evaluaciones cuantitativas de la resistencia a tracción de estos elementos, y optimizar su comportamiento mediante el control del grosor de los hilos de las mallas y el diseño (más aerodinámico) de las mismas.

Además de conseguir la multifuncionalidad de los elementos de fachada, convirtiéndolos en agentes de purificación del aire, es importante llevar a cabo consideraciones sobre la posibilidad de aumentar el valor estético de dichos elementos. La elaboración de diseños singulares (por ejemplo, impresión de “carteles fotocatalíticos”, imágenes paisajísticas o que llamen la atención sobre el contenido de los edificios sobre los cuales se aplican) no supone una dificultad adicional en cuanto a la tecnología desarrollada, y solo depende de la creatividad de los diseñadores.

La tecnología desarrollada en este trabajo demuestra que estamos a las puertas de cambiar este paradigma de percepción pública. Para conseguir la multifuncionalidad de “agente activo medioambiental, menos gris y, además, agradable y personalizable”.

9 Referencias

- [1] European Environment Agency, Air quality in Europe — 2017 report, **2017**.
- [2] P.J. Landrigan, R. Fuller, N.J.R. Acosta, O. Adeyi, R. Arnold, N. (Nil) Basu, A.B. Baldé, R. Bertollini, S. Bose-O'Reilly, J.I. Boufford, P.N. Breyse, T. Chiles, C. Mahidol, A.M. Coll-Seck, M.L. Cropper, J. Fobil, V. Fuster, M. Greenstone, A. Haines, D. Hanrahan, D. Hunter, M. Khare, A. Krupnick, B. Lanphear, B. Lohani, K. Martin, K. V Mathiasen, M.A. McTeer, C.J.L. Murray, J.D. Ndahimananjara, F. Perera, J. Potočník, A.S. Preker, J. Ramesh, J. Rockström, C. Salinas, L.D. Samson, K. Sandilya, P.D. Sly, K.R. Smith, A. Steiner, R.B. Stewart, W.A. Suk, O.C.P. van Schayck, G.N. Yadama, K. Yumkella, M. Zhong, The Lancet Commission on pollution and health, *Lancet*. 391–10119, **2017**, 462–512.
- [3] P. Das, R. Horton, Pollution, health, and the planet: Time for decisive action, *Lancet*. 6736, **2017**, 1–2.
- [4] International Energy Agency, Energy and Air Pollution, World Energy Outlook - Spec. Rep. **2016**, 1–266.
- [5] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*. 238, **1972**, 37–38.
- [6] I. Sopyan, M. Watanabe, S. Murasawa, K. Hashimoto, A. Fujishima, An efficient TiO₂ thin-film photocatalyst: photocatalytic properties in gas-phase acetaldehyde degradation, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 98, **1996**, 79–86.
- [7] H. Chun, W. Yizhong, T. Hongxiao, Preparation and characterization of surface bond-conjugated TiO₂/SiO₂ and photocatalysis for azo dyes, *Appl. Catal. B Environ.* 30, **2001**, 277–285.
- [8] J.C.S. Wu, H.-M. Lin, Photo reduction of CO₂ to methanol via TiO₂ photocatalyst, *Int. J. Photoenergy*. 7, **2005**, 115–119.
- [9] V. Jovic, H. Idriss, G.I.N. Waterhouse, Slow photon amplification of gas-phase ethanol photo-oxidation in titania inverse opal photonic crystals, *Chem. Phys.* 479, **2016**, 109–121.
- [10] K.M. Joshi, V.S. Shrivastava, Photocatalytic degradation of Chromium (VI) from wastewater using nanomaterials like TiO₂, ZnO, and CdS, *Appl. Nanosci.* 1, **2011**, 147–155.
- [11] M. V. Diamanti, B. Del Curto, M. Ormellese, M.P. Pedferri, Photocatalytic and self-cleaning activity of colored mortars containing TiO₂, *Constr. Build. Mater.* 46,

- 2013**, 167–174.
- [12] J. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal. Today*. 53, **1999**, 115–129.
- [13] O.K. Dalrymple, E. Stefanakos, M.A. Trotz, D.Y. Goswami, A review of the mechanisms and modeling of photocatalytic disinfection, *Appl. Catal. B Environ.* 98, **2010**, 27–38.
- [14] A. Amtout, R. Leonelli, Optical properties of rutile near its fundamental band gap, *Phys. Rev. B*. 51, **1995**, 6842–6851.
- [15] S.O. Hay, T. Obee, Z. Luo, T. Jiang, Y. Meng, J. He, S.C. Murphy, S. Suib, The viability of photocatalysis for air purification, *Molecules*. 20, **2015**, 1319–1356.
- [16] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D.W. Bahnemann, Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials, *Chem. Rev.* 114, **2014**, 9919–9986.
- [17] D.S. Muggli, J.T. McCue, J.L. Falconer, Mechanism of the Photocatalytic Oxidation of Ethanol on TiO₂, *J. Catal.* 173, **1998**, 470–483.
- [18] M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O’Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Appl. Catal. B Environ.* 125, **2012**, 331–349.
- [19] M.M. Ballari, J. Carballada, R.I. Minen, F. Salvadores, H.J.H. Brouwers, O.M. Alfano, A.E. Cassano, Visible light TiO₂ photocatalysts assessment for air decontamination, *Process Saf. Environ. Prot.* 101, **2016**, 124–133.
- [20] J. Zhao, X. Yang, Photocatalytic oxidation for indoor air purification: A literature review, *Build. Environ.* 38, **2003**, 645–654.
- [21] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 1, **2000**, 1–21.
- [22] L. Cassar, Photocatalysis of Cementitious Materials: Clean Buildings and Clean Air, *MRS Bull.* 29, **2004**, 328–331.
- [23] M.V. Diamanti, M. Ormellese, M. Pedferri, Characterization of photocatalytic and superhydrophilic properties of mortars containing titanium dioxide, *Cem. Concr. Res.* 38, **2008**, 1349–1353.
- [24] F.L. Toma, G. Bertrand, D. Klein, C. Coddet, C. Meunier, Nanostructured photocatalytic titania coatings formed by suspension plasma spraying, *J. Therm. Spray Technol.* 15, **2006**, 587–592.

- [25] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.* 95, **1995**, 69–96.
- [26] A. Zaleska, Doped-TiO₂: A Review, *Recent Patents Eng.* 2, **2008**, 157–164.
- [27] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science*. 293, **2001**, 269–271.
- [28] H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto, Nitrogen-Concentration Dependence on Photocatalytic Activity of TiO_{2-x}N_x Powders, *J. Phys. Chem. B.* 107, **2003**, 5483–5486.
- [29] T. Ihara, M. Miyoshi, Y. Iriyama, O. Matsumoto, S. Sugihara, Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realized by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping, *Appl. Catal. B Environ.* 42, **2003**, 403–409.
- [30] Z. Zhao, Q. Liu, Mechanism of higher photocatalytic activity of anatase TiO₂ doped with nitrogen under visible-light irradiation from density functional theory calculation, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 41, **2008**, 1–10.
- [31] Z. Wu, F. Dong, W. Zhao, S. Guo, Visible light induced electron transfer process over nitrogen doped TiO₂ nanocrystals prepared by oxidation of titanium nitride, *J. Hazard. Mater.* 157, **2008**, 57–63.
- [32] W. Zhao, W. Ma, C. Chen, J. Zhao, Z. Shuai, Efficient Degradation of Toxic Organic Pollutants with Ni₂O/TiO_{2-x}B_x under Visible Irradiation, *J. Am. Chem. Soc.* 126, **2004**, 4782–4783.
- [33] S. Sakthivel, H. Kisch, Daylight Photocatalysis by Carbon-Modified Titanium Dioxide, *Angew. Chemie Int. Ed.* 42, **2003**, 4908–4911.
- [34] V. Etacheri, G. Michlits, M.K. Seery, S.J. Hinder, S.C. Pillai, A Highly Efficient TiO_{2-x}C_x Nano-heterojunction Photocatalyst for Visible Light Induced Antibacterial Applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5, **2013**, 1663–1672.
- [35] J.C. Yu, Yu, Ho, Jiang, Zhang, Effects of F- Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO₂ Powders, *Chem. Mater.* 14, **2002**, 3808–3816.
- [36] X. Hong, Z. Wang, W. Cai, F. Lu, J. Zhang, Y. Yang, N. Ma, Y. Liu, Visible-Light-Activated Nanoparticle Photocatalyst of Iodine-Doped Titanium Dioxide, *Chem. Mater.* 17, **2005**, 1548–1552.
- [37] S.K. Joung, T. Amemiya, M. Murabayashi, K. Itoh, Chlorine-Doped Visible Light Driven TiO₂ Photocatalysts: Property Changes due to Preparation Condition., *Electrochem. Soc.* **2004**, 1–1.
- [38] J. Li, M. Ikeda, C. Tang, Y. Moriyoshi, Chlorinated Nanocrystalline TiO₂ Powders via One-Step Ar/O₂ Radio Frequency Thermal Plasma Oxidizing Mists of TiCl₃

Referencias

- Solution : Phase Structure and Photocatalytic Performance, *J. Phys. Chem. C.* **111**, **2007**, 18018–18024.
- [39] H. Xu, Z. Zheng, L. Zhang, H. Zhang, F. Deng, Hierarchical chlorine-doped rutile TiO₂ spherical clusters of nanorods: Large-scale synthesis and high photocatalytic activity, *J. Solid State Chem.* **181**, **2008**, 2516–2522.
- [40] X.K. Wang, C. Wang, W.Q. Jiang, W.L. Guo, J.G. Wang, Sonochemical synthesis and characterization of Cl-doped TiO₂ and its application in the photodegradation of phthalate ester under visible light irradiation, *Chem. Eng. J.* **189–190**, **2012**, 288–294.
- [41] Y. Sheng, Y. Xu, D. Jiang, L. Liang, D. Wu, Y. Sun, Hydrothermal Preparation of Visible-Light-Driven N-Br-Codoped TiO₂ Photocatalysts, *Int. J. Photoenergy.* **2008**, **2008**, 1–7.
- [42] H. Luo, T. Takata, Y. Lee, J. Zhao, K. Domen, Yan, Photocatalytic Activity Enhancing for Titanium Dioxide by Co-doping with Bromine and Chlorine, *Chem. Mater.* **16**, **2004**, 846–849.
- [43] J.C. Yu, L. Zhang, Z. Zheng, J. Zhao, Synthesis and Characterization of Phosphated Mesoporous Titanium Dioxide with High Photocatalytic Activity, *Chem. Mater.* **15**, **2003**, 2280–2286.
- [44] L. Lin, W. Lin, Y. Zhu, B. Zhao, Y. Xie, Phosphor-doped Titania —a Novel Photocatalyst Active in Visible Light, *Chem. Lett.* **34**, **2005**, 284–285.
- [45] M. Iwase, K. Yamada, T. Kurisaki, O.O. Prieto-Mahaney, B. Ohtani, H. Wakita, Visible-light photocatalysis with phosphorus-doped titanium(IV) oxide particles prepared using a phosphide compound, *Appl. Catal. B Environ.* **132–133**, **2013**, 39–44.
- [46] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai, Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping, *Appl. Phys. Lett.* **81**, **2002**, 454–456.
- [47] T. Ohno, T. Mitsui, M. Matsumura, Photocatalytic Activity of S-doped TiO₂ Photocatalyst under Visible Light, *Chem. Lett.* **32**, **2003**, 364–365.
- [48] T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui, M. Matsumura, Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light, *Appl. Catal. A Gen.* **265**, **2004**, 115–121.
- [49] R.W. Matthews, D.F. Ollis, H. Al-Ekabi, Photocatalytic purification and treatment of water and air, Elsevier, New York. **1993**, 121–133.
- [50] S.I. Mogal, M. Mishra, V.G. Gandhi, R.J. Tayade, Metal Doped Titanium Dioxide: Synthesis and Effect of Metal Ions on Physico-Chemical and Photocatalytic Properties, *Mater. Sci. Forum.* **734**, **2012**, 364–378.

- [51] H. Gerischer, A. Heller, Photocatalytic Oxidation of Organic Molecules at TiO₂ Particles by Sunlight in Aerated Water, *J. Electrochem. Soc.* 139, **1992**, 113–118.
- [52] H. Gerischer, A. Heller, The role of oxygen in photooxidation of organic molecules on semiconductor particles, *J. Phys. Chem.* 95, **1991**, 5261–5267.
- [53] M.R. Khan, T.W. Chuan, A. Yousuf, M.N.K. Chowdhury, C.K. Cheng, Schottky barrier and surface plasmonic resonance phenomena towards the photocatalytic reaction: study of their mechanisms to enhance photocatalytic activity, *Catal. Sci. Technol.* 5, **2015**, 2522–2531.
- [54] A. Primo, A. Corma, H. García, Titania supported gold nanoparticles as photocatalyst, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, **2011**, 886–910.
- [55] S. Tsubota, D.A.H. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta, Preparation of nanometer gold strongly interacted with TiO₂ and the structure sensitivity in low-temperature oxidation of CO, in: *Prep. Catal. VI*, Elsevier, **1995**: pp. 227–235.
- [56] C.J. Orendorff, T.K. Sau, C.J. Murphy, Shape-Dependent Plasmon-Resonant Gold Nanoparticles, *Small.* 2, **2006**, 636–639.
- [57] L. Du, A. Furube, K. Yamamoto, K. Hara, R. Katoh, M. Tachiya, Plasmon-Induced Charge Separation and Recombination Dynamics in Gold–TiO₂ Nanoparticle Systems: Dependence on TiO₂ Particle Size, *J. Phys. Chem. C.* 113, **2009**, 6454–6462.
- [58] A.J. Bard, M.A. Fox, Artificial Photosynthesis: Solar Splitting of Water to Hydrogen and Oxygen, *Acc. Chem. Res.* 28, **1995**, 141–145.
- [59] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide, *J. Catal.* 115, **1989**, 301–309.
- [60] A. Grirrane, A. Corma, H. García, Gold-Catalyzed Synthesis of Aromatic Azo Compounds from Anilines and Nitroaromatics, *Science.* 322–5908, **2008**, 1661–1664.
- [61] M. Haruta, Size- and support-dependency in the catalysis of gold, *Catal. Today.* 36, **1997**, 153–166.
- [62] G.R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on TiO₂ for CO oxidation, *Catal. Letters.* 44, **1997**, 83–87.
- [63] J. Kimling, M. Maier, B. Okenve, V. Kotaidis, H. Ballot, A. Plech, Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited, *J. Phys. Chem. B.* 110, **2006**, 15700–15707.
- [64] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin, R. Whyman, Synthesis of Thiol-

Referencias

- derivatised Gold Nanoparticles in, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 801–802.
- [65] E. Bonmatí, A. Casanovas, I. Angurell, J. Llorca, Hydrogen Photoproduction from Ethanol-Water Mixtures over Au-Cu Alloy Nanoparticles Supported on TiO₂, *Top. Catal.* **58**, **2015**, 77–84.
- [66] C.J. Kiely, J. Fink, J.G. Zheng, M. Brust, D. Bethell, D.J. Schiffrin, Ordered colloidal nanoalloys, *Adv. Mater.* **12**, **2000**, 640–643.
- [67] E. Taboada, I. Angurell, J. Llorca, Dynamic photocatalytic hydrogen production from ethanol-water mixtures in an optical fiber honeycomb reactor loaded with Au/TiO₂, *J. Catal.* **309**, **2014**, 460–467.
- [68] M. Formenti, F. Juillet, P. Meriaudeau, S.J. Teichner, Heterogeneous photocatalysis for partial oxidation of paraffins, *Chem. Technol.* **1**, **1971**, 680–681.
- [69] F.S. Stone, R.I. Bickley, Photoadsorption and photocatalysis at rutile surfaces., *J. Catal.* **31**, **1973**, 389–397.
- [70] F.S. Stone, R.I. Bickley, G. Munuera, Photoadsorption and photocatalysis at rutile surfaces. 2. Photocatalytic oxidation of isopropanol, *J. Catal.* **31**, **1973**, 398–407.
- [71] A.L. Linsebigler, G.Q. Lu, J.T. Yates, Photocatalysis on TiO₂ surfaces – principles, mechanisms, and selected results, *Chem. Rev.* **95**, **1995**, 735–758.
- [72] J. Lasek, Y.-H. Yu, J.C.S. Wu, Removal of NO_x by photocatalytic processes, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **14**, **2013**, 29–52.
- [73] Z. Topalian, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, L. Österlund, Spectroscopic Study of the Photofixation of SO₂ on Anatase TiO₂ Thin Films and Their Oleophobic Properties, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **4**, **2012**, 672–679.
- [74] A. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, CO Photooxidation on TiO₂ (110), *J. Phys. Chem.* **100**, **1996**, 6631–6636.
- [75] Y. Lu, X. Zhao, M. Wang, Z. Yang, X. Zhang, C. Yang, Feasibility analysis on photocatalytic removal of gaseous ozone in aircraft cabins, *Build. Environ.* **81**, **2014**, 42–50.
- [76] B. Ohtani, S.-W. Zhang, S. Nishimoto, T. Kagiya, Catalytic and photocatalytic decomposition of ozone at room temperature over titanium(IV) oxide, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88**, **1992**, 1049–1053.
- [77] K. Fujihara, T. Ohno, M. Matsumura, Splitting of water by electrochemical combination of two photocatalytic reactions on TiO₂ particles, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **94**, **1998**, 3705–3709.
- [78] R.M. Navarro Yerga, M. Consuelo Álvarez Galván, F. del Valle, J.A. Villoria de la

- Mano, J.L.G. Fierro, Water splitting on semiconductor catalysts under visiblelight irradiation, *ChemSusChem*. 2, **2009**, 471–485.
- [79] P. Hyunwoong, C.D. Vecitis, C. Wonyong, O. Weres, M.R. Hoffmann, Solar-powered production of molecular hydrogen from water, *J. Phys. Chem. C*. 112, **2008**, 885–889.
- [80] G.R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, Photoassisted hydrogen production from a water-ethanol solution: a comparison of activities of Au/TiO₂ and Pt/TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 89, **1995**, 177–189.
- [81] C.G. Silva, R. Juarez, T. Marino, R. Molinari, H. Garcia, Influence of excitation wavelength (UV or visible light) on the photocatalytic activity of titania containing gold nanoparticles for the generation of hydrogen or oxygen from water., *J. Am. Chem. Soc.* 133, **2011**, 595–602.
- [82] B. Kraeutler, A.J. Bard, Photoelectrosynthesis of ethane from acetate ion at an n-type titanium dioxide electrode. The photo-Kolbe reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 99, **1977**, 7729–7731.
- [83] B. Kraeutler, C.D. Jaeger, A.J. Bard, Direct observation of radical intermediates in the photo-Kolbe reaction - heterogeneous photocatalytic radical formation by electron spin resonance, *J. Am. Chem. Soc.* 100, **1978**, 4903–4905.
- [84] B. Kraeutler, A.J. Bard, Heterogeneous photocatalytic preparation of supported catalysts. Photodeposition of platinum on titanium dioxide powder and other substrates, *J. Am. Chem. Soc.* 100, **1978**, 4317–4318.
- [85] T. Sakata, T. Kawai, K. Hashimoto, Heterogeneous photocatalytic reactions of organic acids and water. New reaction paths besides the photo-Kolbe reaction, *J. Phys. Chem.* 88, **1984**, 2344–2350.
- [86] T.-V. Nguyen, J.C.S. Wu, Photoreduction of CO₂ to fuels under sunlight using optical-fiber reactor, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 92, **2008**, 864–872.
- [87] Y. Li, W.-N. Wang, Z. Zhan, M.-H. Woo, C.-Y. Wu, P. Biswas, Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on mesoporous silica supported Cu/TiO₂ catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 100, **2010**, 386–392.
- [88] O. Ola, M. Mercedes Maroto-Valer, Role of catalyst carriers in CO₂ photoreduction over nanocrystalline nickel loaded TiO₂-based photocatalysts, *J. Catal.* 309, **2014**, 300–308.
- [89] M. Tahir, N.S. Amin, Indium-doped TiO₂ nanoparticles for photocatalytic CO₂ reduction with H₂O vapors to CH₄, *Appl. Catal. B Environ.* 162, **2015**, 98–109.
- [90] M. Tahir, B. Tahir, N.A.S. Amin, Synergistic effect in plasmonic Au/Ag alloy NPs co-coated TiO₂ NWS toward visible-light enhanced CO₂ photoreduction to fuels, *Appl. Catal. B Environ.* 204, **2017**, 548–560.

Referencias

- [91] P. Pichat, J. Disdier, C. Hoang-Van, D. Mas, G. Goutailler, C. Gaysse, Purification/deodorization of indoor air and gaseous effluents by TiO₂ photocatalysis, *Catal. Today*. 63, **2000**, 363–369.
- [92] Y. Horie, M. Taya, S. Tone, Effect of Cell Adsorption on Photosterilization of Escherichia Coli over Titanium Dioxide-Activated Charcoal Granules, *J. Chem. Eng. Japan*. 31, **1998**, 922–929.
- [93] W.A. Jacoby, P.C. Maness, E.J. Wolfrum, D.M. Blake, J.A. Fennell, Mineralization of bacteria cell mass on a photocatalytic surface in air, *Env. Sci Technol.* 32, **1998**, 15–18.
- [94] D. Almazán, G. Rovito, Evaluación del comportamiento de los pavimentos descontaminantes, VII Jorn. Nac. ASEFMA. 27, **2012**, 1–13.
- [95] W.A. Zeltner, C.G. Hill, M.A. Anderson, Reactor concepts for photodegradation using supported titania, *Chem. Technol.* 23 (5), **1993**, 21–29.
- [96] K.D. Hyun, A.M. A., Z.W. A., Effects of Firing Temperature on Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Properties of TiO₂, *J. Environ. Eng.* 121, **1995**, 590–594.
- [97] G. Hüsken, M. Hunger, H.J.H. Brouwers, Experimental study of photocatalytic concrete products for air purification, *Build. Environ.* 44, **2009**, 2463–2474.
- [98] L. Cassar, C. Pepe, G. Tognon, G.L. Guerrini, R. Amadelli, White Cement for Architectural Concrete , Possessing Photocatalytic Properties, 11th Int. Congr. Chem. Cem. **2003**, 2012–2021.
- [99] P. Berdahl, H. Akbari, Evaluation of titanium dioxide as a photocatalyst for removing air pollutants, *Calif. Energy Comm. PIER Energy-Related Environ. Res. Program. CEC- 500- 2007- 112*. **2008**, 1–33.
- [100] M.M. Hassan, H. Dylla, L.N. Mohammad, T. Rupnow, Effect of Application Methods on the Effectiveness of Titanium Dioxide as a Photocatalyst Compound to Concrete Pavement Title : Effect of Application Methods on the Effectiveness of Titanium Dioxide as a Photocatalyst Compound to Concre, *Transp. Res. Board Annu. Meet.* 89th, **2010**, 1–14.
- [101] A. Beeldens, Air purification by pavement blocks: final results of the research at the BRRC, in: *Air Purif. by Pavement Blocks Final Results Res. BRRC*, **2008**: pp. 1–11.
- [102] M.J. Watts, A.T. Cooper, Photocatalysis of 4-chlorophenol mediated by TiO₂ fixed to concrete surfaces, *Sol. Energy*. 82, **2008**, 206–211.
- [103] D.H. Chen, K. Li, R. Yuan, Photocatalytic coating on road pavements/structures for NO_x abatement, *Lamar Univ. Rep.* **2007**, 1–17.
- [104] J.V.S. de Melo, G. Trichês, P.J.P. Gleize, J. Villena, Development and evaluation of

- the efficiency of photocatalytic pavement blocks in the laboratory and after one year in the field, *Constr. Build. Mater.* 37, **2012**, 310–319.
- [105] A. Strini, S. Cassese, L. Schiavi, Measurement of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene gas phase photodegradation by titanium dioxide dispersed in cementitious materials using a mixed flow reactor, *Appl. Catal. B Environ.* 61, **2005**, 90–97.
- [106] T. Wohlers, Wohlers report 2016, Wohlers Associates, Inc, **2016**.
- [107] J.C. Ruiz-Morales, A. Tarancón, J. Canales-Vázquez, J. Méndez-Ramos, L. Hernández-Afonso, P. Acosta-Mora, J.R. Marín Rueda, R. Fernández-González, Three dimensional printing of components and functional devices for energy and environmental applications, *Energy Environ. Sci.* 10, **2017**, 846–859.
- [108] J.I. Cesarano, P.D. Calvert, Freeforming Objects with Low-Binder Slurry, U.S. Patent 6,027,326, **1997**.
- [109] J.I. Cesarano, R. Segalman, P. Calvert, Robocasting Provides Moldless Fabrication from Slurry Deposition, *Ceram. Ind.* 148, **1998**, 94–102.
- [110] X. Zhou, C. Liu, Three-dimensional Printing for Catalytic Applications: Current Status and Perspectives, *Adv. Funct. Mater.* 27–1701134, **2017**, 1–13.
- [111] X. Li, T. Fan, H. Zhou, S.-K. Chow, W. Zhang, D. Zhang, Q. Guo, H. Ogawa, Enhanced Light-Harvesting and Photocatalytic Properties in Morph-TiO₂ from Green-Leaf Biotemplates, *Adv. Funct. Mater.* 19, **2009**, 45–56.
- [112] Z. Niu, N. Becknell, Y. Yu, D. Kim, C. Chen, N. Kornienko, G.A. Somorjai, P. Yang, Anisotropic phase segregation and migration of Pt in nanocrystals en route to nanoframe catalysts., *Nat. Mater.* 15, **2016**, 1188–1194.
- [113] S.W. Robbins, H. Sai, F.J. DiSalvo, S.M. Gruner, U. Wiesner, Monolithic Gyroidal Mesoporous Mixed Titanium–Niobium Nitrides, *ACS Nano.* 8, **2014**, 8217–8223.
- [114] F. Sun, J.-R. Ella-Menye, D.D. Galvan, T. Bai, H.-C. Hung, Y.-N. Chou, P. Zhang, S. Jiang, Q. Yu, Stealth surface modification of surface-enhanced Raman scattering substrates for sensitive and accurate detection in protein solutions., *ACS Nano.* 9, **2015**, 2668–2676.
- [115] Z. Gu, M.P. Paranthaman, J. Xu, Z.W. Pan, Aligned ZnO Nanorod Arrays Grown Directly on Zinc Foils and Zinc Spheres by a Low-Temperature Oxidization Method, *ACS Nano.* 3, **2009**, 273–278.
- [116] X. Zhou, Q. Zhang, C. Liu, Templated synthesis of urchin-like zinc oxide particles by micro-combustion, *Front. Chem. Sci. Eng.* 8, **2014**, 73–78.
- [117] A. Ambrosi, M. Pumera, 3D-printing technologies for electrochemical applications, *Chem. Soc. Rev.* 45, **2016**, 2740–2755.

Referencias

- [118] S. V Murphy, A. Atala, 3D bioprinting of tissues and organs., *Nat. Biotechnol.* 32, **2014**, 773–785.
- [119] A.K. Au, W. Huynh, L.F. Horowitz, A. Folch, 3D-Printed Microfluidics., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 55, **2016**, 3862–3881.
- [120] X. Wei, D. Li, W. Jiang, Z. Gu, X. Wang, Z. Zhang, Z. Sun, 3D Printable Graphene Composite, *Sci. Rep.* 5–11181, **2015**, 1–7.
- [121] Z. Wang, J. Wang, M. Li, K. Sun, C. Liu, Three-dimensional Printed Acrylonitrile Butadiene Styrene Framework Coated with Cu-BTC Metal-organic Frameworks for the Removal of Methylene Blue, *Sci. Rep.* 4–5939, **2014**, 1–7.
- [122] C.R. Tubío, F. Guitián, A. Gil, Fabrication of ZnO periodic structures by 3D printing, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36, **2016**, 3409–3415.
- [123] C.R. Tubío, J. Azuaje, L. Escalante, A. Coelho, F. Guitián, E. Sotelo, A. Gil, 3D printing of a heterogeneous copper-based catalyst, *J. Catal.* 334, **2016**, 110–115.
- [124] M.R. Skorski, J.M. Esenther, Z. Ahmed, A.E. Miller, M.R. Hartings, The chemical, mechanical, and physical properties of 3D printed materials composed of TiO₂-ABS nanocomposites, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 17, **2016**, 89–97.
- [125] A. Zhakeyev, P. Wang, L. Zhang, W. Shu, H. Wang, J. Xuan, Additive Manufacturing: Unlocking the Evolution of Energy Materials, *Adv. Sci.* 1700187, **2017**, 1–44.
- [126] J. Van Noyen, A. De Wilde, M. Schroeven, S. Mullens, J. Luyten, Ceramic processing techniques for catalyst design: Formation, properties, and catalytic example of ZSM-5 on 3-dimensional fiber deposition support structures, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 9, **2012**, 902–910.
- [127] S. Kanehira, S. Kiriara, Y. Miyamoto, Fabrication of TiO₂-SiO₂ photonic crystals with diamond structure, *J. Am. Ceram. Soc.* 88, **2005**, 1461–1464.
- [128] S. Maleksaeedi, J.K. Wang, A. El-Hajje, L. Harb, V. Guneta, Z. He, F.E. Wiria, C. Choong, A.J. Ruys, Toward 3D printed bioactive titanium scaffolds with bimodal pore size distribution for bone ingrowth, *Procedia CIRP.* 5, **2013**, 158–163.
- [129] E. Feilden, E.G.T. Blanca, F. Giuliani, E. Saiz, L. Vandeperre, Robocasting of structural ceramic parts with hydrogel inks, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36, **2016**, 2525–2533.
- [130] R. Cherrington, D.J. Hughes, S. Senthilarasu, V. Goodship, Inkjet-Printed TiO₂ Nanoparticles from Aqueous Solutions for Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs), *Energy Technol.* 3, **2015**, 866–870.
- [131] Y. Kunugi, Y. Kato, H. Uematsu, Y. Shimoyama, Fabrication of Aqueous TiO₂ Ink and its Patterning with Inkjet Printer, *28*, **2015**, 403–406.

- [132] N.S. Shabanov, A.S. Asvarov, A. Chiolerio, K.S. Rabadanov, A.B. Isaev, F.F. Orudzhhev, S.S. Makhmudov, Peroxy-Titanium Complex-based inks for low temperature compliant anatase thin films, *J. Colloid Interface Sci.* 498, **2017**, 306–312.
- [133] E.B. Duoss, M. Twardowski, J.A. Lewis, Sol-gel inks for direct-write assembly of functional oxides, *Adv. Mater.* 19, **2007**, 3485–3489.
- [134] M.A. Torres Arango, A.S. Valença De Andrade, D.T. Cipollone, L.O. Grant, D. Korakakis, K.A. Sierros, Robotic Deposition of TiO₂ Films on Flexible Substrates from Hybrid Inks: Investigation of Synthesis-Processing-Microstructure-Photocatalytic Relationships, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8, **2016**, 24659–24670.
- [135] M.A. Torres Arango, D. Kwakye-Ackah, S. Agarwal, R.K. Gupta, K.A. Sierros, Environmentally Friendly Engineering and Three-Dimensional Printing of TiO₂ Hierarchical Mesoporous Cellular Architectures, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5, **2017**, 10421–10429.
- [136] L. Chevalier, E. Hammond, A. Poitou, Extrusion of TiO₂ ceramic powder paste, *J. Mater. Process. Technol.* 72, **1997**, 243–248.
- [137] Y. Kijitori, M. Ikegami, T. Miyasaka, Highly Efficient Plastic Dye-sensitized Photoelectrodes Prepared by Low-temperature Binder-free Coating of Mesoscopic Titania Pastes, *Chem. Lett.* 36, **2007**, 190–191.
- [138] N.G. Park, K.M. Kim, M.G. Kang, K.S. Ryu, S.H. Chang, Y.J. Shin, Chemical sintering of nanoparticles: A methodology for low-temperature fabrication of dye-sensitized TiO₂ films, *Adv. Mater.* 17, **2005**, 2349–2353.
- [139] Y. Li, W. Lee, D.K. Lee, K. Kim, N.G. Park, M.J. Ko, Pure anatase TiO₂ “nanoglue”: An inorganic binding agent to improve nanoparticle interconnections in the low-temperature sintering of dye-sensitized solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 98, **2011**, 1–3.
- [140] X. Fu, L.A. Clark, Q. Yang, M.A. Anderson, Enhanced photocatalytic performance of titania-based binary metal oxides: TiO₂/SiO₂ and TiO₂/ZrO₂, *Environ. Sci. Technol.* 30, **1996**, 647–653.
- [141] A. Guenther, Tropospheric Chemistry and Composition | Biogenic Hydrocarbons A2 - North, Gerald R., in: J. Pyle, F.B.T.-E. of A.S. (Second E. Zhang (Eds.)), Academic Press, Oxford, **2015**: pp. 214–217.
- [142] G. Köneço, Ş. Toygun, Y. Kalpaklı, M. Akgün, Photocatalytic degradation of textile dye CI Basic Yellow 28 wastewater by Degussa P25 based TiO₂, *Adv. Environ. Res.* 4, **2015**, 25–38.
- [143] R. Beranek, (Photo)electrochemical methods for the determination of the band edge positions of TiO₂-based nanomaterials, *Adv. Phys. Chem.* 2011, **2011**, 1–20.
- [144] B. Ohtani, O.O. Prieto-Mahaney, D. Li, R. Abe, What is Degussa (Evonic) P25?

Referencias

- Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 216, **2010**, 179–182.
- [145] H.C. Choi, Y.M. Jung, S. Bin Kim, Size effects in the Raman spectra of TiO₂ nanoparticles, *Vib. Spectrosc.* 37, **2005**, 33–38.
- [146] P. Kubelka, F. Munk, An Article on Optics of Paint Layers (engl. Übersetzung), *Z. Tech. Phys.* 12, **1931**, 593–601.
- [147] H. Takikawa, T. Matsui, T. Sakakibara, A. Bendavid, P.J. Martin, Properties of titanium oxide film prepared by reactive cathodic vacuum arc deposition, *Thin Solid Films.* 348, **1999**, 145–151.
- [148] A.M. Johnson, S. Trakhtenberg, A.S. Cannon, J.C. Warner, Effect of pH on the Viscosity of Titanium Dioxide Aqueous Dispersions with Carboxylic Acids, *J. Phys. Chem. A.* 111, **2007**, 8139–8146.
- [149] J. Chen, S. cong Kou, C. sun Poon, Photocatalytic cement-based materials: Comparison of nitrogen oxides and toluene removal potentials and evaluation of self-cleaning performance, *Build. Environ.* 46, **2011**, 1827–1833.
- [150] M.Z. Guo, C.S. Poon, Photocatalytic NO removal of concrete surface layers intermixed with TiO₂, *Build. Environ.* 70, **2013**, 102–109.
- [151] RILEM Technical Committee 194-TDP, Applications of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials, Springer US, **2011**.
- [152] E. Boonen, A. Beeldens, I. Dirckx, V. Bams, Durability of Cementitious Photocatalytic Building Materials, *Catal. Today.* 287, **2017**, 196–202.
- [153] T. Maggos, J.G. Bartzis, M. Liakou, C. Gobin, Photocatalytic degradation of NO_x gases using TiO₂-containing paint: A real scale study, *J. Hazard. Mater.* 146, **2007**, 668–673.
- [154] D. Truffier-Boutry, B. Fiorentino, V. Bartolomei, R. Soulas, O. Sicardy, A. Benayad, J.-F. Damlencourt, B. Pépin-Donat, C. Lombard, A. Gandolfo, H. Wortham, G. Brochard, A. Audemard, L. Porcar, G. Gebel, S. Gligorovski, Characterization of photocatalytic paints: a relationship between the photocatalytic properties – release of nanoparticles and volatile organic compounds, *Environ. Sci. Nano.* 4, **2017**, 1998–2009.
- [155] A. Skarendahl, Nanotechnology developments for building and protection., *Vbyggaren.* **2003**, 8–11.
- [156] A. Castedo, E. Mendoza, I. Angurell, J. Llorca, Silicone microreactors for the photocatalytic generation of hydrogen, *Catal. Today.* 273, **2016**, 106–111.
- [157] W.T. Chen, A. Chan, Z.H.N. Al-Azri, A.G. Dosado, M.A. Nadeem, D. Sun-

- Waterhouse, H. Idriss, G.I.N. Waterhouse, Effect of TiO₂ polymorph and alcohol sacrificial agent on the activity of Au/TiO₂ photocatalysts for H₂ production in alcohol-water mixtures, *J. Catal.* 329, **2015**, 499–513.
- [158] A. Castedo, I. Uriz, L. Soler, L.M. Gandía, J. Llorca, Kinetic analysis and CFD simulations of the photocatalytic production of hydrogen in silicone microreactors from water-ethanol mixtures, *Appl. Catal. B Environ.* 203, **2017**, 210–217.
- [159] J. Llorca, M. Domínguez, C. Ledesma, R.J. Chimentão, F. Medina, J. Sueiras, I. Angurell, M. Seco, O. Rossell, Propene epoxidation over TiO₂-supported Au-Cu alloy catalysts prepared from thiol-capped nanoparticles, *J. Catal.* 258, **2008**, 187–198.
- [160] S. Arrii, F. Morfin, A.J. Renouprez, J.L. Rousset, Oxidation of CO on Gold Supported Catalysts Prepared by Laser Vaporization: Direct Evidence of Support Contribution, *J. Am. Chem. Soc.* 126, **2004**, 1199–1205.
- [161] V. Jovic, Z.H.N. Al-Azri, W.-T. Chen, D. Sun-Waterhouse, H. Idriss, G.I.N. Waterhouse, Photocatalytic H₂ Production from Ethanol–Water Mixtures Over Pt/TiO₂ and Au/TiO₂ Photocatalysts: A Comparative Study, *Top. Catal.* 56, **2013**, 1139–1151.

10 Publicaciones



A. Elgoro, I. Casanova, 3D Printing of Structured Nanotitania Catalysts: a Novel Binder Free and Low Temperature Chemical Sintering Method, 3D Printing & Additive Manufacturing, Mary Ann Liebert, Inc. (Online 22/08/2018)