

# NUEVOS MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN CON PROPIEDADES AUTO-LIMPIANTES Y DESCONTAMINANTES



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

FACULTAD DE CIENCIAS

Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica

Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química

Memoria de Tesis presentada por:

Rafael Sugr<sup>ñ</sup>ez P<sup>é</sup>rez

Para aspirar al grado de *“Doctor por la Universidad de Córdoba”*

TITULO: *Nuevos materiales de construcción con propiedades auto-limpiantes y auto-descontaminantes*

AUTOR: *Rafael Sugrañez Pérez*

---

© Edita: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba. 2016  
Campus de Rabanales  
Ctra. Nacional IV, Km. 396 A  
14071 Córdoba

[www.uco.es/publicaciones](http://www.uco.es/publicaciones)  
[publicaciones@uco.es](mailto:publicaciones@uco.es)

---





## **TÍTULO DE LA TESIS:**

***Nuevos Materiales de Construcción con Propiedades Auto-limpiantes y Descontaminantes***

**DOCTORANDO/A: RAFAEL SUGRÁÑEZ PÉREZ**

## **INFORME RAZONADO DEL/DE LOS DIRECTOR/ES DE LA TESIS**

El trabajo científico que se recoge en la memoria que presenta el Licenciado en Química D. Rafael Sugrández Pérez ha sido realizado bajo nuestra dirección en los laboratorios del departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, y en el marco del desarrollo del Proyecto Motriz de Excelencia P09-FQM-4764, financiado por la Junta de Andalucía.

Este trabajo ha permitido abrir una nueva línea de investigación en el grupo FQM-175, dedicada al estudio de nuevos materiales de construcción sostenibles y funcionales. La puesta a punto de nuevas técnicas de medida, así como la intensa labor investigadora realizada por el Ldo. Sugrández ha permitido obtener una gran cantidad de resultados novedosos, como se constata en el hecho de que de este trabajo se han publicado 6 artículos en revistas internacionales de elevado índice de impacto, 4 artículos en libros científicos y 14 comunicaciones a congresos nacionales e internacionales. Además, el Ldo. Sugrández realizó una estancia investigadora en un laboratorio de una institución europea de prestigio.

En nuestra opinión, la memoria que se presenta reúne los requisitos necesarios para optar al grado de Doctor por la Universidad de Córdoba

Por todo ello, se autoriza la presentación de la tesis doctoral.

Córdoba, 28 de Septiembre de 2015

Firma del/de los director/es

Fdo: Luis Sánchez Granados

Fdo: Manuel Cruz Yusta





## **Agradecimientos**

La presente Tesis Doctoral representa y recoge el trabajo realizado durante los últimos casi cinco años que ha durado el proyecto. Dicho trabajo está enmarcado en el contexto de una nueva línea de investigación abierta en el grupo FQM-175 del departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Córdoba llamada "materiales para el sector de la construcción" cuyo origen se remonta a finales de 2004 (momento hasta el cual solo se había trabajado en Electroquímica de Sólidos y Materiales) cuando se estableció un acuerdo entre el grupo de investigación y la empresa Grupo Puma que dio lugar a la Tesis leída en 2010 por la doctora Isabel Mármol llamada "Preparación de nuevos morteros de construcción a partir de residuos industriales y basados en la cal como agente conglomerante ". Está claro que la experiencia acumulada gracias a aquel primer trabajo, y la inestimable colaboración por parte de Isabel (Isa para nosotros) a través de Grupo Puma durante estos años, nos ha servido mucho para poder continuar esta nueva línea. Sin embargo, debido a lo novedoso para el grupo de la temática en la que nos hemos adentrado con este nuevo trabajo (fotocatálisis en materiales de construcción), han sido numerosas las ocasiones en las que hemos tenido que partir de la nada para sacar adelante nuestras investigaciones, lo cual si cabe ha hecho todo este proceso más difícil, pero interesante y enriquecedor a la vez.

Ha sido mucho lo que he aprendido durante estos años, tanto de lo que se debe hacer como de lo que no, y el balance para mí crecimiento personal es sobresaliente. Por supuesto que considero lo realizado como fruto del trabajo de todos los que hemos participado en este proyecto, de manera que esta Tesis es tan mía como de ellos y con estas líneas quiero dejar constancia de mi más sincero agradecimiento.

Es tanta la gente a la que tengo algo que agradecer, tanto de mi entorno laboral, familiar y de amistades, que si tuviera que poner el nombre de todos daría para escribir otra Tesis Doctoral, pero me gustaría al menos mencionar a mi director Luis Sánchez, a mi co-director Manolo Cruz, a mi compañero de fatigas José Balbuena, a Isabel Mármol, a mis queridos "contratauchos" Oscar, Noelia y Almudena, al director de nuestro grupo Julián Morales, y para terminar, a mi ahora mujer Paola Laurenzi (que bueno que apareciste en esta etapa!) y a toda mi familia (incluido a mi "uki"). Gracias a todos de corazón.



Para terminar, me gustaría hacer unas pequeñas recomendaciones a futuros doctores en ciencia que ahora comienzan la andadura que hace cinco años comencé yo. Disfrutad de la etapa que vais a vivir porque es simplemente maravillosa e intentad trabajar siempre con ilusión y al máximo, porque el trabajo que desarrollamos los investigadores es más importante de lo que pensamos, pero tenemos que saber dignificarlo.





## INDICE

1.	PREÁMBULO .....	1
	PREAMBLE.....	3
2.	INTRODUCCIÓN .....	7
2.1.	Reacciones de oxidación fotocatalítica para la descontaminación en entornos urbanos .....	7
2.1.1.	La contaminación atmosférica.....	7
2.1.2.	Reacciones de oxidación fotocatalítica .....	13
2.1.3.	Eliminación de contaminantes mediante reacciones de oxidación fotocatalítica .....	21
2.2.	Materiales de construcción fotocatalíticos.....	26
2.2.1	Reacciones de oxidación fotocatalítica en materiales de construcción.....	26
2.2.2	TiO <sub>2</sub> como aditivo fotocatalítico en materiales de construcción .....	34
3.	HIPÓTESIS Y OBJETIVOS .....	43
	HYPOTHESIS AND OBJECTIVES.....	47
4.	OPTIMIZACIÓN DE MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN FOTOCATALÍTICOS.....	51
4.1.	Controlling microstructure in cement based mortars by adjusting the particle size distribuion of the raw materials.....	69
4.1.1.	Introduction .....	71
4.1.2.	Experimental .....	74
4.1.3.	Results and discussions .....	77
4.1.4.	Conclusions .....	86
4.2.	Enhanced photocatalytic degradation of NO <sub>x</sub> gases by regulating the microstructure of mortar cement modified with titanium dioxide .....	89
4.2.1.	Introduction .....	91
4.2.2.	Experimental .....	94

4.2.3.	Results and discussion.....	97
4.2.4.	Conclusions.....	111
5.	UTILIZACIÓN DE ADITIVOS FOTOCATALÍTICOS ALTERNATIVOS AL TiO <sub>2</sub> EN MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN .....	115
5.1.	Use of industrial waste for the manufacturing of sustainable building materials.....	123
5.1.1.	Introduction.....	125
5.1.2.	Results and discussion.....	128
5.1.3.	Conclusions.....	136
5.1.4.	Experimental section.....	137
5.2.	Preparation of sustainable photocatalytic materials through the valorization of industrial waste.....	141
5.2.1.	Introduction.....	143
5.2.2.	Results and discussion.....	147
5.2.3.	Conclusions.....	160
5.2.4.	Experimental section.....	161
5.2.5.	Supporting information.....	164
6.	APÉNDICE. PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS DEL Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PARA EL PROCESO de-NO <sub>x</sub> .....	169
6.1	Efficient behaviour of hematite towards the photocatalytic degradation of NO <sub>x</sub> gases .....	179
6.1.1.	Introduction.....	181
6.1.2.	Materials and methods .....	185
6.1.3.	Results and discussion.....	189
6.1.4.	Conclusions.....	201
6.1.5.	Appendix A. Supplementary data.....	202
6.2.	Nanostructured iron(III) oxides: From design to gas- and liquid-phase photo-catalytic applications.....	209
6.2.1.	Introduction.....	211
6.2.2.	Experimental.....	214
6.2.3.	Results and discussion.....	217

6.2.4.	Conclusions .....	225
7.	RESUMEN GLOBAL.....	227
	OVERALL SUMMARY .....	230
8.	TÉCNICAS EXPERIMENTALES .....	235
8.1.	Porosimetría por intrusión de mercurio (Mercury Intrusion Porosimetry -MIP-).....	235
8.2.	Determinación de superficie específica .....	237
8.3.	Análisis termogravimétrico (Thermogravimetric analysis -TGA-) .....	237
8.4.	Análisis del tamaño de partícula por tecnología de difracción láser' .....	239
8.5.	Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy -SEM-) .....	240
8.6.	Microanálisis de dispersión de energía de rayos X (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy -EDAX-) .....	241
8.7.	Fluorescencia de rayos X (X-Ray Fluorescence -XRF-) .....	242
8.8.	Difracción de rayos X (X-Ray Diffraction -XRD-).....	243
8.9.	Espectroscopía UV-Vis-NIR .....	244
8.10.	Colorimetría. ....	248
8.11.	Análisis por quimiluminiscencia de gases NO <sub>x</sub> .....	249
8.12.	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (X-Ray Photoelectron Spectroscopie -XPS-) .....	252
8.13.	Espectrometría de masas de iones secundarios (Secondary Ion Mass Spectrometry -SIMS-).....	254
8.14.	Microscopía de fuerza atómica (Atomic force microscopy -AFM-).....	255
8.15.	Espectroscopía infrarroja.....	256
8.16.	Espectroscopía Raman.....	257
8.17.	Determinación de carbono por el método de Dumas .....	258
9.	PRODUCCIÓN Y DIFUSIÓN CIENTÍFICA.....	261
9.1.	Artículos publicados en revistas y libros científicos.....	261

9.2.	Comunicaciones a congresos.....	267
9.3.	Referencias de los diferentes actos de difusión realizados en prensa y otros medios de comunicación.....	273







## 1. PREÁMBULO

El presente trabajo aborda el estudio de nuevos materiales de construcción con propiedades funcionales de gran interés, la de auto-limpieza y auto-descontaminación. El interés por la investigación de estos materiales surge de la necesidad de abordar y solucionar importantes problemas relacionados con la sostenibilidad económica y medioambiental de la vida en las ciudades.

Por una parte, si nos detenemos a pensar en las tareas del correcto mantenimiento para preservar la estética y más aún la integridad estructural de la arquitectura urbana (edificios de viviendas, instituciones, monumentos, patrimonio histórico, etc.), éstas implican enormes gastos periódicos de presupuesto. De hecho, esta acción de mantenimiento resulta primordial en los edificios históricos que constituyen nuestro rico patrimonio cultural, pero no se realiza tan habitualmente como se necesita debido a los elevados costes de ejecución. En éstos, tanto la piedra como el mortero utilizados en la construcción son los materiales que se encuentran expuestos al ambiente en el que la contaminación del aire les afecta de manera negativa y de forma continua. Así, la formación de moho, verdina, o costras negras – materiales formados por la inclusión de partículas de carbono, algunas veces sulfatadas por la interacción del material calcáreo y el  $\text{SO}_2$  procedente de la atmósfera contaminada – ha sido eliminada por la utilización de abrasivos (que deterioran los materiales primigenios) o mediante caros programas de prevención.

Pero, aparte de preservar nuestros edificios y patrimonio, resulta más importante aún mantener la salud de las personas en un estado óptimo de bienestar. Para ello, entre otras acciones, se ha de potenciar la eliminación de agentes nocivos en nuestro entorno. Hoy en día las grandes ciudades hacen frente a serios problemas de contaminación en su atmósfera urbana, debida principalmente a las emisiones del tráfico de vehículos y, en menor medida, a las industrias que las rodean.

Junto con el  $\text{CO}_2$ , son los gases de óxidos de nitrógeno ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ; gases  $\text{NO}_x$ ) y la fracción de BTEX (Benceno, Tolueno, Etanol y Xileno) de los compuestos orgánicos volátiles (COVs) las principales emisiones nocivas generadas por los medios de transporte. Los óxidos de nitrógeno tienen una toxicidad muy elevada, incluso superior a la del monóxido de carbono, que origina serios problemas de salud. La respiración continuada de aire

contaminado con gases  $\text{NO}_x$  afecta directamente a los pulmones originando enfisemas y bronquitis, entre otras afecciones. En España, como en otros países de Europa o del resto del Mundo, existen importantes capas de población en las ciudades expuestas a elevados niveles de contaminación atmosférica por  $\text{NO}_x$ . Así, son muchos los días del año que en ciudades como Madrid, Barcelona, Zaragoza, Murcia, etc., se supera el límite máximo de  $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  establecido como saludable por la legislación nacional e internacional. También, los gases  $\text{NO}_x$  son responsables de serios problemas medioambientales: smog fotoquímico, lluvia ácida, ozono troposférico, disminución de la capa de ozono y contribución al calentamiento global originado por  $\text{N}_2\text{O}$ , el cual es un derivado de estos gases. Por otra parte, los COVs, fruto de actividades químicas, fabricación de pinturas o de la combustión incompleta de la gasolina, son considerados carcinogénicos. Entre ellos, la mayor preocupación medioambiental se centra en la eliminación de la fracción BTEX.

Para afrontar estos problemas que afectan y preocupan a la sociedad, en los últimos años han surgido y se ha desarrollado la utilización de materiales fotocatalíticos como una nueva tecnología de prevención estética y, a su vez, de remediación ambiental de la atmósfera urbana. Esta tecnología es sencilla de implementar y sus primeros resultados son muy prometedores, tanto en los productos comerciales que existen como en los edificios y entornos en los que han sido aplicados.

No obstante, como toda tecnología de nueva implementación, presenta ciertos inconvenientes y desventajas que hacen que en la actualidad su uso no sea tan amplio como se desea.

En este contexto, este trabajo de investigación aborda la preparación y caracterización de nuevos materiales de construcción con propiedades fotocatalíticas, al objeto de suponer un avance en el conocimiento de los mismos y facilitar su futura implementación comercial.

## **PREAMBLE**

The present work addresses the study of new construction materials with self-cleaning and self-depolluting features of great interest. The intent of the investigation of these materials arises from the necessity to address and solve important problems related with economic and environmental sustainability of the life in cities.

On one hand, if we stop to think about correctional maintenance tasks used to preserve the aesthetics and structural integrity of urban architecture (apartment buildings, institutions, monuments, historical patrimony, etc.), these imply great periodic budget expenses. In fact, the results of this maintenance are displayed in the historic buildings that make up our rich cultural patrimony, but is not performed as routinely as necessary due to elevated costs of implementation. Much like the stone and mortar used in construction, materials are exposed to the environment where air pollution continually affects them in a negative way. Thus, the formation of mold, lime or black crusty buildup – materials formed by the carbon particles, sometimes sulphated because of the interaction of the calcareous material and the SO<sub>2</sub> appropriate for the polluted air – it has been eliminated by the use of abrasives (that deteriorate basic materials) or through expensive prevention programs.

However, apart from preserving our buildings and property, it is even more important to maintain the people's health in an optimal state of well-being. To achieve this, among other actions, we must increase the elimination of harmful agents in our environment. Today, big cities face serious pollution problems in their urban atmosphere's, primarily due to vehicular traffic emissions and, to a lesser extent, the industries that surround them.

Along with CO<sub>2</sub>, nitrogen oxide gases (NO + NO<sub>2</sub>; NO<sub>x</sub> gases) and the BTEX fractions (Benzene, Toluene, Ethanol and Xylene) of the volatile organic compounds (VOCs) are the primary harmful emissions generated by means of transportation. The nitrogen oxides have very elevated toxicity levels, even higher than that of carbon monoxide, which causes serious health problems. Continual respiration of air polluted with NO<sub>x</sub> gases directly affects the lungs causing emphysema and bronchitis, among other conditions. In Spain, like other countries in Europe or the rest of the World, there are significant population sectors in cities exposed to high NO<sub>x</sub> air

pollution rates. Thus, there are many days each the year where cities like Madrid, Barcelona, Zaragoza, Murcia, etc, are above the maximum limit of  $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  established as healthy by national and international legislation. Additionally,  $\text{NO}_x$  gases are responsible for serious environmental problems: photochemical smog, acid rain, ground level ozone, ozone layer reduction and contribution to global warming caused by  $\text{NO}_2$ . On the other hand, the VOC's, resulting from chemical activities, paint manufacturers or from incomplete fuel combustion, are considered carcinogenic. Among those, the greatest environmental concern is centered on the elimination of BTEX fractions.

In order to confront these problems that affect and concern our society, in the past years, the use of photocatalytic materials has emerged and developed as a new aesthetic prevention technology as well as environmental remediation of the urban atmosphere. This technology is simple to implement and the early results have been very promising, as well as in the commercial products that exist as in the buildings and environments where they have been implemented.

However, like all newly implemented technologies, certain inconveniences and disadvantages remain that make their present utilization not as broad as desired.

In this context, this research work addresses the preparation and characterization of new construction materials with photocatalytic properties, with the objective to lead to a breakthrough in its understanding and facilitate future commercial implementation





## 2. INTRODUCCIÓN

### 2.1. Reacciones de oxidación fotocatalítica para la descontaminación en entornos urbanos

#### 2.1.1. La contaminación atmosférica

Según el Ministerio Español de Medio Ambiente, el concepto de contaminación atmosférica se define como *"la presencia en la atmósfera de materias, sustancias o formas de energía que impliquen molestia grave, riesgo o daño para la seguridad o la salud de las personas, el medio ambiente y demás bienes de cualquier naturaleza"*.<sup>1</sup> En otras fuentes también se puede encontrar definido como *"toda modificación de la composición normal o del estado físico del aire atmosférico debido a la presencia en el propio aire de una o varias sustancias con cualidades y características que alteren las condiciones medioambientales normales y de salubridad del aire; que constituyan peligro, es decir, que causen daños directos o indirectos para la salud del hombre; que comprometan las actividades recreativas y los demás usos legítimos del medioambiente; que alteren los recursos biológicos y los bienes materiales públicos y privados"*.<sup>2</sup>

De estas dos definiciones se deduce fácilmente que la contaminación atmosférica es un fenómeno nada deseable. Sin embargo, lamentablemente, es una realidad de nuestros días el hecho de que la contaminación del aire se encuentra muy presente en sociedades desarrolladas como la nuestra, especialmente en los entornos urbanos, suponiendo un grave problema fundamentalmente por las siguientes razones (Figura 1):

- a) Afecta negativamente a la salud de las personas.
- b) Pone en serio peligro a los ecosistemas naturales.
- c) Para el caso concreto de las ciudades, provoca el deterioro y ensuciamiento de todo tipo de infraestructuras e inmobiliario urbano, incluyendo a los edificios que componen nuestro

---

<sup>1</sup> <http://www.magrama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/default.aspx> (página visitada por última vez 14-10-2015)

<sup>2</sup> [http://www.fym.es/NR/rdonlyres/F3EA7D1A-EED0-499E-B9F0-96D16814C735/0/Productos\\_DossierTXActive.pdf](http://www.fym.es/NR/rdonlyres/F3EA7D1A-EED0-499E-B9F0-96D16814C735/0/Productos_DossierTXActive.pdf) (página visitada por última vez 14-10-2015)



patrimonio histórico, y en definitiva, genera un aspecto sucio e insalubre de nuestras calles.



**Figura 1** Consecuencias negativas de la contaminación atmosférica. De izquierda a derecha: problemas de salud; deterioro de los ecosistemas naturales; deterioro del inmobiliario urbano.

### Principales contaminantes atmosféricos

Por lo general, la presencia de contaminantes en la atmósfera se debe tanto a causas naturales (Por ejemplo gases y cenizas procedentes de las erupciones volcánicas) como a causas provocadas por la actividad humana. Entre las actividades humanas que más contaminan, y que además suponen las principales fuentes de emisión de sustancias nocivas, destacan la quema de combustibles fósiles y las emisiones procedentes de la industria y de los sistemas de transporte. Los principales contaminantes liberados a la atmósfera debido a estas actividades, junto con algunos de los efectos nocivos que provocan, son los siguientes:<sup>3</sup>

- Partículas en suspensión menores de diez micras (PM<sub>10</sub>) y humos negros. Proviene fundamentalmente de los vehículos (sobre todo diesel), las centrales térmicas y los procesos industriales, y su respiración por parte de las personas está relacionada de manera sistemática e independiente con el cáncer de pulmón y otras causas de mortalidad cardiovascular y respiratoria.
- CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono). Gas que acentúa el efecto invernadero y el cambio climático en nuestro planeta. Se genera

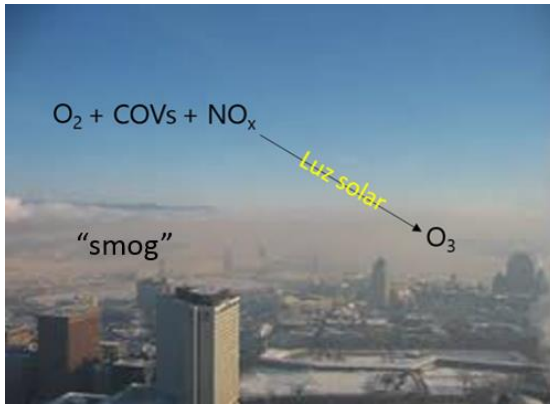
<sup>3</sup> Informe sobre calidad del aire en las ciudades. Observatorio de la sostenibilidad en España, Universidad de Alcalá.

fundamentalmente con la quema de combustibles fósiles en los motores de combustión de los sistemas de transporte.

- CO (monóxido de carbono). Gas que puede provocar la muerte por envenenamiento ya que sustituye al oxígeno en la hemoglobina de la sangre. Se genera como consecuencia de la combustión incompleta de los combustibles fósiles.
- NO<sub>x</sub> (óxidos de nitrógeno). Gases que afectan a la salud humana siendo capaces de provocar edemas pulmonares y bronquitis entre otras dolencias y enfermedades al ser respirados. Contribuyen también a la formación de la lluvia ácida y al efecto invernadero. En entornos urbanos, estos gases provienen fundamentalmente de la oxidación del N<sub>2</sub> del aire en los motores de combustión.
- SO<sub>x</sub> (óxidos de azufre). Gases perjudiciales también para la salud provocando irritaciones oculares y respiratorias cuando se encuentran en elevadas concentraciones. También afectan a los cultivos provocando necrosis en las plantas y dando lugar a la lluvia ácida. Proviene de la combustión de cualquier sustancia que contenga azufre.
- COVs (Compuestos Orgánicos Volátiles). Son todos aquellos compuestos orgánicos con elevada presión de vapor en condiciones ambientales. Son muy comunes como contaminantes en ambientes interiores y provocan irritaciones, dolor de cabeza y náuseas entre otros efectos nocivos para la salud al ser respirados. Algunos COVs muy comunes se encuentran formando parte de disolventes, refrigerantes, perfumes, pesticidas y pinturas.

A este conjunto de contaminantes se les conoce con el nombre de contaminantes primarios, ya que son directamente emitidos a la atmósfera. Sin embargo, aparte de los efectos perjudiciales que provocan por sí mismos, son capaces de experimentar transformaciones físico-químicas al interactuar entre sí una vez que son liberados, dando lugar a los denominados contaminantes secundarios. Entre los procesos de formación de contaminantes secundarios, son especialmente importantes las distintas reacciones provocadas entre los óxidos de nitrógeno y los hidrocarburos en presencia de luz solar, originando una serie de compuestos, entre los que destaca el ozono, (O<sub>3</sub>), generando lo que se conoce como niebla contaminante o "smog" en las capas bajas de la atmósfera (Figura 2). Este

cóctel fotoquímico produce dolor de cabeza e irritación del sistema respiratorio, además de contribuir a la degradación de las masas forestales, constituyendo una de las formas de contaminación más perjudiciales de los ecosistemas.



**Figura 2** Formación de smog fotoquímico.

#### La contaminación atmosférica en España. Situación actual.

En España, la evaluación de la calidad del aire es llevada a cabo por la *Subdirección General de Calidad del Aire y Medio Ambiente Industrial* a partir de los datos que envían periódicamente las comunidades autónomas y determinadas entidades locales. El procedimiento para realizar dicha evaluación está referido en el capítulo 11 del *Real Decreto 102/2011*.<sup>4</sup> Con carácter previo a la evaluación, las comunidades autónomas dividen su territorio en zonas y aglomeraciones basándose en criterios de homogeneidad en cuanto a emisión y concentración de contaminantes. A continuación, en cada una de estas zonas se lleva a cabo la evaluación y gestión de la calidad del aire ubicando en ellas estaciones de medida que controlan los parámetros exigidos por el *Real Decreto 102/2011*. En la Tabla 1 se recogen ejemplos de valores límite, objetivo y umbrales de alerta de

<sup>4</sup> <http://www.boe.es/boe/dias/2011/01/29/pdfs/BOE-A-2011-1645.pdf> (página visitada por última vez 14-10-2015)

algunos de los principales contaminantes atmosféricos fijados en el citado decreto.<sup>5</sup> Dichos valores se definen como:

- Valor límite: nivel fijado basándose en conocimientos científicos, con el fin de evitar, prevenir o reducir los efectos nocivos para la salud humana, para el medio ambiente en su conjunto y demás bienes de cualquier naturaleza, que debe alcanzarse en un período determinado y no superarse una vez alcanzado.
- Valor objetivo: nivel de un contaminante que deberá alcanzarse, en la medida de lo posible, en un momento determinado para evitar, prevenir o reducir los efectos nocivos sobre la salud humana, el medio ambiente en su conjunto y demás bienes de cualquier naturaleza.
- Umbral de alerta: nivel a partir del cual una exposición de breve duración supone un riesgo para la salud humana que afecta al conjunto de la población, y requiere la adopción de medidas inmediatas por parte de las administraciones competentes.

Según los parámetros analizados por las estaciones de medida, en el intervalo de 2005 a 2011 se superaron frecuentemente los valores establecidos legalmente para las concentraciones de SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, PM<sub>10</sub> y O<sub>3</sub>, especialmente en los entornos urbanos y áreas más pobladas.<sup>5</sup> Esto, debido a que claramente supone un riesgo para la salud de la población y pone en riesgo nuestros ecosistemas naturales, obliga a la *Administración General del Estado* (de acuerdo al artículo 24.5 del *Real Decreto 102/2011*) a elaborar planes nacionales de mejora de la calidad del aire para este tipo de contaminantes.

Según este panorama, al margen de qué medidas establezcan dichos planes, parece evidente que, en lo que respecta a la comunidad científica, ésta no puede mantenerse al margen, y debe de buscar y aportar alternativas que ayuden a evitar las emisiones nocivas por encima de los valores recomendados, independientemente de que se tomen medidas como por ejemplo mejorar la eficiencia energética y medioambiental de los medios de transporte o limitar al máximo las emisiones industriales. De esta manera resulta imprescindible estudiar acciones complementarias que contribuyan a su mayor eliminación de la atmósfera de los entornos urbanos

---

<sup>5</sup> [http://www.lamoncloa.gob.es/espana/eh15/medioambiente/Documents/PLAN\\_AIRE\\_2013-2016\\_tcm7-271018.pdf](http://www.lamoncloa.gob.es/espana/eh15/medioambiente/Documents/PLAN_AIRE_2013-2016_tcm7-271018.pdf) (página visitada por última vez 14-10-2015)

y la minimización de su impacto en la salud humana, principalmente, y en el patrimonio edificatorio.

**Tabla 1** Valor límite, valor objetivo y umbrales de alerta para algunos de los principales contaminantes atmosféricos en España.

Contaminante	Valor Límite/Objetivo/Umbral de Alerta	Concentración ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )
PM <sub>10</sub>	Media Anual	40
	Media Diaria	50
SO <sub>2</sub>	Media Diaria	125
	Media Horaria	350
	Umbral de Alerta	500
NO <sub>2</sub>	Media Diaria	40
	Media Horaria	200
	Umbral de Alerta	400
CO	Media Máxima Octohoraria Diaria	10
O <sub>3</sub>	Media Máxima Octohoraria Diaria	120
	Umbral de Alerta	240

### 2.1.2. Reacciones de oxidación fotocatalítica

La oxidación fotocatalítica ó PCO (Photochemical oxidation), engloba a un conjunto de reacciones químicas de oxidación-reducción (redox) que tienen lugar en la superficie de los materiales semiconductores cuando estos son irradiados con luz de longitud de onda ( $\lambda$ ) adecuada. Dichas reacciones se dan entre especies oxidantes muy reactivas generadas "in situ" (a consecuencia de la absorción de dicha luz) y las especies químicas presentes en el entorno.

En las últimas décadas la comunidad científica ha llevado a cabo intensos estudios sobre el uso de este tipo de reacciones en tareas de descontaminación medioambiental. La razón principal se encuentra en el hecho de que las especies generadas, altamente oxidantes, son capaces de reaccionar, y por tanto degradar, a un elevado número de especies químicas, entre las que se encuentran multitud de contaminantes. Así, su efectividad ha sido probada en procesos de descontaminación de aguas, del aire, o para otorgar propiedades autolimpiantes y desinfectantes en diferentes sistemas, obteniéndose resultados prometedores en numerosas investigaciones.<sup>6</sup> De este modo, tales perspectivas convierten a estas reacciones en una seria alternativa a tener en cuenta en la lucha contra los problemas derivados de la contaminación atmosférica en los entornos urbanos.

#### Fotocatálisis

Las reacciones de oxidación fotocatalítica son reacciones catalíticas activadas por la luz. La catálisis, en términos generales, es el proceso por el cual se aumenta la velocidad de una reacción química debido a la participación de una sustancia llamada catalizador, el cual no es consumido a lo largo del proceso (lo que no implica que no pueda ser inhibido, desactivado o destruido por procesos secundarios) quedando claramente diferenciado de un reactivo. Cuando la activación del catalizador involucra la absorción de luz por parte de éste, entonces hablamos de fotocatalisis, y al catalizador comúnmente se le denomina "fotocatalizador".

---

<sup>6</sup> R. Vinu, G. Madras, J Indian Institute Sci 90 (2010) 189-230

## Semiconductores

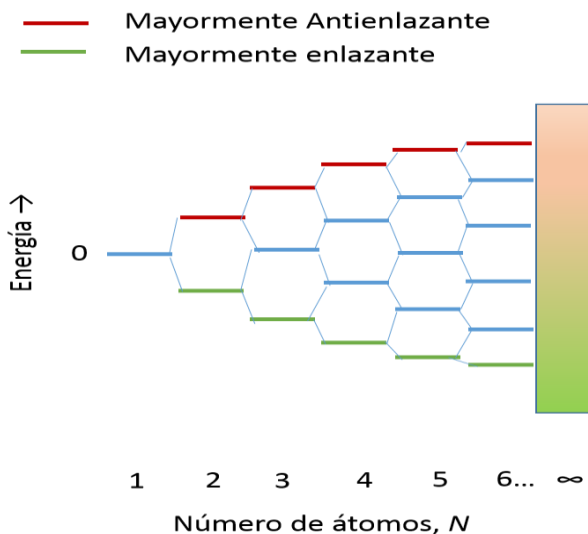
Un semiconductor se define como una sustancia, generalmente un sólido cristalino, con una conductividad eléctrica que se incrementa con el aumento de la temperatura. Las reacciones de oxidación fotocatalítica se desarrollan en la superficie de materiales semiconductores capaces de absorber luz, actuando por tanto como fotocatalizadores. Por otro lado, en dichos materiales se desarrolla un tipo de fotocátalisis denominada "heterogénea", dado que reactivos y fotocatalizador se encuentran en distinta fase, diferenciándose así de la fotocátalisis "homogénea" donde reactivos y fotocatalizador si se encuentran en la misma fase.

Las propiedades fotocatalíticas de un semiconductor se explican en base a su estructura electrónica como veremos más adelante, pero, para poder entender el proceso, primero debemos conocer en qué consiste dicha estructura.

La estructura electrónica de un semiconductor puede ser interpretada a partir de la Teoría de Orbitales Moleculares (T.O.M.)<sup>7</sup> si extendemos el uso de ésta para el caso de los sólidos cristalinos, los cuales pueden considerarse como agregados de un número de átomos casi infinito que conforman una estructura periódica y ordenada, con la propiedad de cada uno de ellos de aportar electrones a un "mar" común. Así, en base a esta teoría, los sólidos pueden clasificarse en materiales conductores, semiconductores o aislantes en función de su conductividad eléctrica. Para explicar en qué consiste cada tipo, tomemos por ejemplo una línea de átomos pertenecientes a un sólido cristalino, en la que cada uno posee en su capa de valencia un orbital *s* que solapa con los orbitales *s* de sus vecinos inmediatos. Cuando la línea consiste en sólo 2 átomos, según la T.O.M., se formará un orbital molecular *de enlace* y otro *de antienlace*. Si se les une un tercer átomo habrá tres orbitales, siendo el orbital central del conjunto denominado como *de no enlace*. A medida que se agreguen más átomos, cada uno de ellos contribuirá con un orbital atómico y por tanto se formará un orbital molecular más, dando lugar finalmente a un gran número de orbitales moleculares cuya separación de energías es pequeña y que por tanto podrá ser considerado como una banda casi continua de niveles energéticos (Figura 3).

---

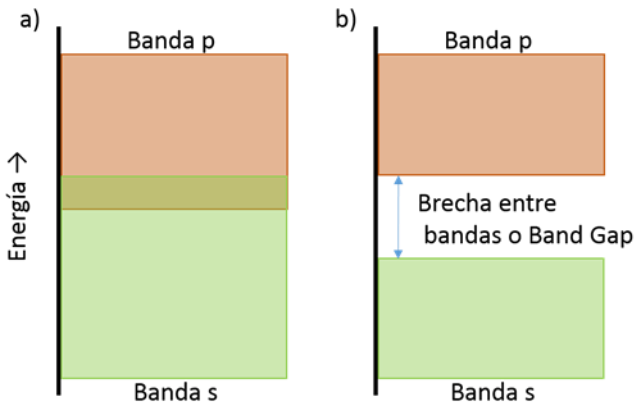
<sup>7</sup> Shriver & Atkins, *La estructura de los sólidos simples*. Editorial McGraw Hill (2006)



**Figura 3** Energías de los orbitales que se forman al alinearse  $N$  átomos unidimensionalmente.

Esta banda recién descrita, al ser construida a partir de orbitales  $s$ , se llama *banda s*. Si hay orbitales  $p$  disponibles de la misma capa de valencia, entonces podrá también constituirse una *banda p*, y si hay orbitales  $d$ , una *banda d* etc. Dependiendo del grado de solapamiento de los orbitales, las distintas *bandas* formadas pueden estar a su vez próximas en energía (cuando el grado de solapamiento entre orbitales es elevado) y solapar entre sí (Figura 4a), o pueden presentar valores suficientemente distintos como para estar separadas (cuando el grado de solapamiento entre orbitales es bajo), estableciéndose una “brecha” entre ellas de niveles de energía para los cuales no hay orbitales moleculares (Figura 4b). Esta “brecha”, considerada también como una banda, se conoce con el nombre de banda prohibida ó Band Gap.

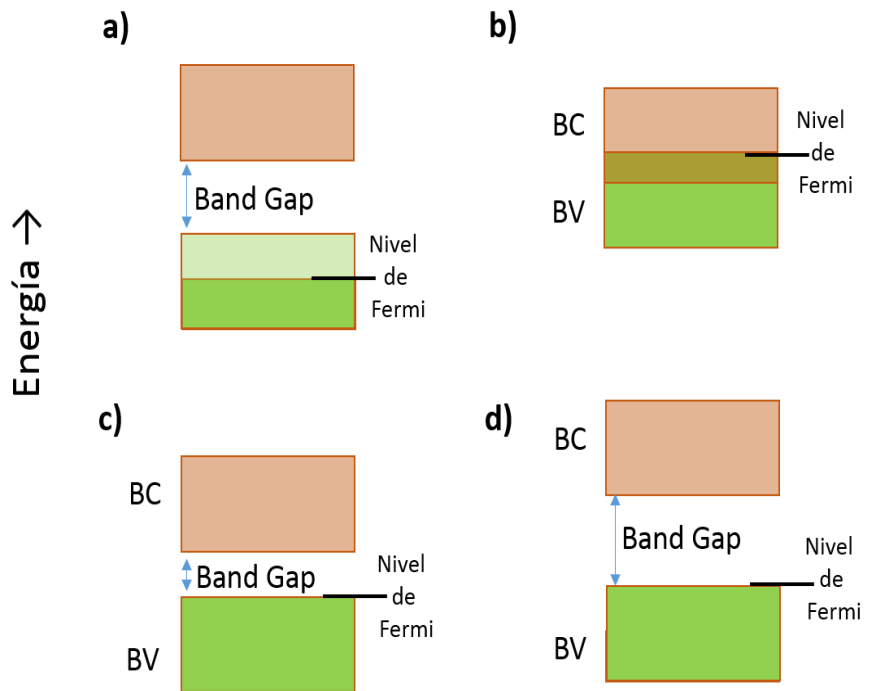




**Figura 4** a) Bandas *s* y *p* de un sólido solapadas b) Bandas *s* y *p* de un sólido con brecha entre ellas.

De acuerdo con el principio de construcción progresiva, a  $T=0$  los electrones van a ocupar los orbitales moleculares individuales que constituyen las bandas, comenzando por aquellos de menor energía. El orbital más alto ocupado a  $T=0$  se llama *nivel de Fermi*. Si la banda no está llena en su totalidad, o bien no existe Band Gap entre las distintas bandas, los electrones cercanos al *nivel de Fermi* pueden ser promocionados con facilidad hacia los niveles cercanos vacíos, y como resultado estos se vuelven móviles y pueden viajar con relativa libertad a través del sólido, en cuyo caso se trata de un material conductor. Por otro lado, si hay presentes suficientes electrones para llenar por completo una de las bandas y existe un Band Gap antes del siguiente orbital vacío, los electrones cercanos al *nivel de Fermi* necesitarán de un aporte energético externo (por ejemplo en forma de radiación), en cuyo caso se trata de, o bien un material aislante, o bien de un material semiconductor. A este respecto, cabe decir que, comúnmente, a la banda que contiene los niveles vacíos de menor energía se la denomina como banda de conducción (BC), y a la banda que contiene al *nivel de Fermi* se la denomina como banda de valencia (BV). En el caso de un aislante, la anchura del Band Gap entre estas bandas es bastante considerable, de forma que hace falta aportar mucha energía para que los electrones puedan ser promocionados desde la BV a la BC. En el caso de los semiconductores, la anchura del Band Gap entre estas bandas es bastante menor, de manera que en este tipo de sólidos los electrones pueden ser promocionados desde la BV a la BC mediante pequeños incrementos de temperatura con respecto a

la temperatura ambiente o mediante la absorción de luz solar en muchos de los casos. En la Figura 5 se puede observar la diferencia existente entre la estructura electrónica de sólidos conductores, semiconductores y aislantes en base a la diferencia energética entre sus correspondientes BV y BC.

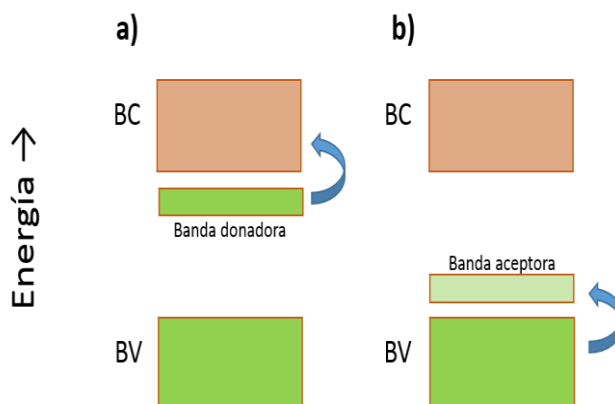


**Figura 5** a) Sólido conductor con el nivel de fermi en una banda semillena. b) Sólido conductor con la BC y BV solapadas. c) Sólido semiconductor y d) Sólido aislante.

### Tipos de semiconductores

Los materiales semiconductores pueden ser divididos en intrínsecos y extrínsecos. Los de tipo intrínseco presentan una estructura electrónica que se ajustan fielmente a la que ha sido descrita en el apartado anterior sobre los materiales semiconductores, es decir, presentan un valor de Band Gap pequeño entre la BV y la BC que por tanto puede ser fácilmente superable. Sin embargo, en los de tipo extrínseco el valor de dicho Band Gap es demasiado elevado, de manera que para que puedan actuar como

semiconductores deben someterse a un proceso de "dopado". Dicho proceso consiste en llevar a cabo la sustitución de átomos del elemento que constituye la red cristalina por átomos de elementos de distinta naturaleza llamados impurezas o dopantes. Estos átomos de dopante se introducen en una proporción alrededor de uno frente a  $10^9$  átomos del elemento anfitrión, pues un elevado grado de pureza es esencial, y su característica principal es que poseen distinto número de electrones en su capa de valencia con respecto a éste. Cuando poseen electrones de más, por cada átomo dopante, se introducen electrones adicionales en la red cristalina. El conjunto de estos electrones da lugar a una banda donadora totalmente ocupada que se sitúa energéticamente por encima de la BV original, y por tanto está más próxima a la BC. El *nivel de Fermi* entonces se sitúa en dicha banda donadora, la cual pasa a ser ahora la nueva BV reduciéndose el valor del Band Gap a valores propios de un semiconductor. A este tipo de semiconductores extrínsecos se les conoce como de tipo *n*, donde *n* indica portadores de carga negativos, en este caso electrones. Entre los dopantes más comúnmente utilizados para este tipo de dopaje se encuentran elementos pentavalentes (es decir, que tienen cinco electrones en su capa de valencia) como arsénico y fósforo. Por otro lado, cuando los dopantes poseen menos electrones en su capa de valencia que el elemento anfitrión, por cada dopante se generan huecos positivos en la red cristalina. El conjunto de estos huecos positivos da lugar a una banda aceptora vacía de electrones que se sitúa, desde un punto de vista energético, solo ligeramente por encima de la BV, con lo cual puede ser fácilmente ocupada por electrones de esta banda mediante, por ejemplo, pequeños aumentos de temperatura. Esto hará que aumente el número de huecos electrónicos en la BV a partir de los cuales los electrones podrán desplazarse aumentando así la conductividad eléctrica a valores propios de un semiconductor (Figura 6). Este tipo de semiconductores extrínsecos se denominan de tipo *p*, donde *p* indica portadores de carga positivos, en este caso los huecos, siendo los principales dopantes elementos trivalentes como aluminio, indio o galio.



**Figura 6** a) Semiconductor extrínseco tipo *n*. b) Semiconductor extrínseco tipo *p*.

Entre los semiconductores intrínsecos más comunes destacan por ejemplo cristales puros de silicio y germanio. En el caso de los semiconductores extrínsecos de tipo *n* algunos ejemplos se encuentran entre los óxidos de los metales *d*, como el ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o TiO<sub>2</sub>. Por último, en el caso de los semiconductores extrínsecos de tipo *p*, existen por ejemplo algunos calcogenuros y halogenuros también de estos metales, pero con números de oxidación más bajos, tales como FeS, CuI, Cu<sub>2</sub>O o FeO.

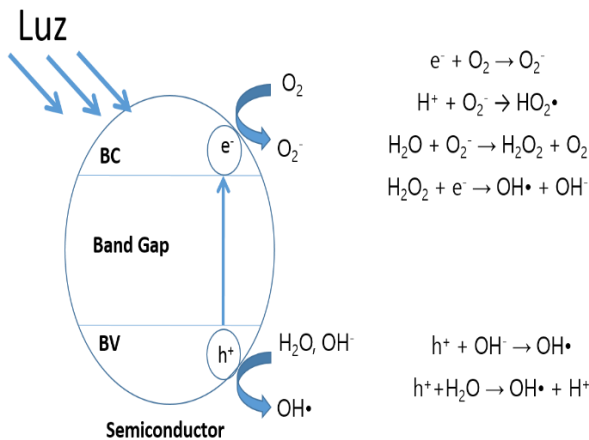
### Mecanismo de activación de las reacciones de oxidación fotocatalítica en semiconductores

Como ya ha sido mencionado, cuando un semiconductor actúa como fotocatalizador se desarrollan una serie de reacciones redox en su superficie. Teniendo en cuenta su estructura electrónica tal y como ha sido descrita en los apartados anteriores, y de forma muy resumida, el mecanismo a partir del cual estas reacciones tienen lugar sería el siguiente:

- Cuando un semiconductor es expuesto a radiación electromagnética en la que la energía de los fotones que la componen es igual o mayor a la energía de su Band Gap, éste es capaz de absorber dicha radiación dando lugar a la transferencia de electrones de la BV a la BC, generando así pares electrón-hueco ( $e^-/h^+$ ).
- Los huecos electrónicos ( $h^+$ ) generados en la BV pueden reaccionar con las moléculas de agua y grupos hidroxilo (OH<sup>-</sup>) que, en entornos

sometidos a condiciones atmosféricas normales de humedad, se encuentran adsorbidos sobre la superficie del semiconductor, dando lugar a radicales hidroxilo ( $\text{OH}\cdot$ ) y radicales hidroperoxilo ( $\text{HO}_2\cdot$ ). Por su parte, los electrones promocionados a la banda de conducción ( $e^-$ ) pueden a su vez reaccionar con las moléculas de oxígeno presentes en el medio dando lugar a radicales superóxido ( $\text{O}_2^-$ ). Este tipo de especies reactivas generadas son conocidas como especies ROS (Reactive Oxidizing Species) y presentan un alto poder oxidante.

- Finalmente, son las especies ROS formadas las que participan en las posteriores reacciones redox que tienen lugar en la superficie del semiconductor al interactuar estas con las distintas sustancias presentes en el entorno, permaneciendo el semiconductor inalterado tras el proceso. Las reacciones y el proceso a partir de las cuales se forman las especies ROS se esquematiza en la Figura 7:



**Figura 7** Reacciones y representación esquemática del proceso de formación de especies ROS llevadas a cabo en la superficie de un semiconductor.

### 2.1.3. Eliminación de contaminantes mediante reacciones de oxidación fotocatalítica

La utilización de las reacciones de oxidación fotocatalítica a partir de los materiales semiconductores para la eliminación de especies contaminantes tiene su origen en 1972, cuando Fujishima y Honda descubrieron que podía llevarse a cabo la fotólisis del agua, esto es, su oxido-reducción simultánea a oxígeno e hidrógeno respectivamente, mediante el uso de un semiconductor como el  $\text{TiO}_2$  cuando éste, al ser usado como electrodo, era irradiado con luz ultravioleta (UV).<sup>8</sup> Pese a que la idea de estos investigadores era inicialmente la de almacenar la energía solar en forma de hidrógeno, posteriores trabajos similares no tardaron en poner de manifiesto que las especies altamente reactivas que se generaban en este tipo de procesos (las ya mencionadas especies ROS) eran capaces de oxidar prácticamente a todas las sustancias orgánicas e inorgánicas situadas en sus alrededores que no se encontrasen en su máximo estado de oxidación. Así, por ejemplo, en 1977 Frank y Bard<sup>9</sup> consiguieron llevar a cabo la oxidación fotocatalítica de  $\text{CN}^-$  y  $\text{SO}_3^-$  usando diferentes compuestos como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  o  $\text{WO}_3$ , y poco tiempo después Ollis,<sup>10</sup> utilizando  $\text{TiO}_2$ , consiguió degradar compuestos orgánicos clorados. Por tanto, gracias a trabajos como los de estos dos ejemplos, quedaba demostrado que este fenómeno podía ser aprovechado para eliminar compuestos contaminantes del entorno de muy variada naturaleza y origen.

Las principales razones que hacen a este tipo de reacciones especialmente idóneas para la eliminación de contaminantes son las siguientes:

- a) Presentan una muy baja especificidad, de manera que pueden ser aplicadas para eliminar una amplia variedad de contaminantes tanto orgánicos, inorgánicos o de origen biológico.
- b) En la mayoría de los casos se consigue la mineralización total del contaminante, transformándolo por tanto en compuestos inocuos gracias al elevado potencial oxidante de las especies ROS formadas. En este sentido, una referencia del potencial oxidante de dichas especies nos lo da el hecho de que los radicales hidroxilo son los

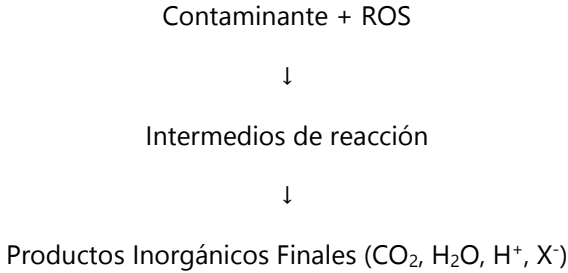
---

<sup>8</sup> A. Fujishima, A. Honda, *Nature* 238 (1972) 37-8

<sup>9</sup> S.N. Frank, A.J. Bard, *J Phys Chem* 81 (1977) 1484-88

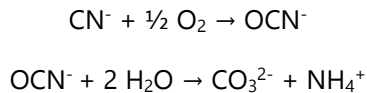
<sup>10</sup> A.L. Pruden, D.F. Ollis, *J Catal* 82 (1983) 404-17

más oxidantes después de los radicales fluoruro.<sup>11</sup> Es por ello que a este tipo de reacciones se las conoce también como reacciones de oxidación total. El proceso se puede representar de acuerdo al siguiente esquema:



Así, en la mineralización de compuestos orgánicos, se produce la oxidación de átomos de C a CO<sub>2</sub> junto con liberación al medio de iones Cl<sup>-</sup> para aquellos que son clorados y la mineralización a NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> para aquellos que contienen nitrógeno, azufre y fosfato respectivamente.

En cuanto a los compuestos inorgánicos, en general el elemento central también pasa a su estado de oxidación máximo. Por ejemplo en el caso del cianuro CN<sup>-</sup> este primero se oxida a isocianato para finalmente dar lugar a carbonato y amonio:



Por último, en lo que se refiere a las especies biológicas, es decir microorganismos como bacterias, hongos y virus, el mecanismo de eliminación es más complejo y no se puede explicar solo en base a una mineralización oxidativa, existiendo varias teorías acerca de

---

<sup>11</sup> J.M Hermann, *Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatalisis heterogénea*. Capítulo 10 en *Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua*. Editorial Escuela de Posgrado de la Universidad Nacional de San Martín (2005)

cuáles son los mecanismos que tienen lugar. En lo que sí parecen estar de acuerdo todas ellas es en que las especies oxidantes generadas acaban produciendo daños en las paredes celulares de los microorganismos provocándoles finalmente la muerte.<sup>6</sup>

- c) No requieren de más reactivos que luz y precursores de las especies ROS como por ejemplo moléculas de agua y oxígeno presentes en el medio.
- d) Al constituir procesos de fotocátalisis heterogénea, pueden llevarse a cabo tanto en interfases sólido-gas como sólido-líquido, lo cual permite su utilización tanto en la descontaminación del aire como del agua.

#### Características de los semiconductores para la eliminación de contaminantes mediante reacciones PCO

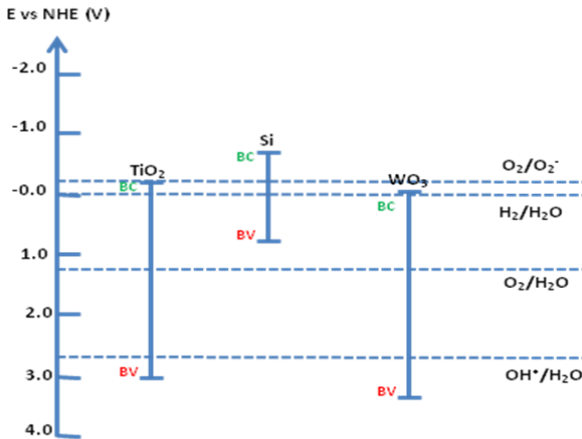
Muchos son en principio los compuestos semiconductores como óxidos y calcogenuros metálicos ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ , etc.) que pueden llevar a cabo procesos fotocatalíticos aprovechando la luz solar, gracias a que el valor de su Band Gap no excede de la energía de los fotones que componen dicha luz, la cual incluye infrarrojo, visible y ultravioleta. Sin embargo para poder ser utilizados como fotocatalizadores en procesos de eliminación de contaminantes deben cumplir además algunos requisitos básicos:

##### a) Potencial redox

El potencial redox de la BV debe ser lo suficientemente positivo como para que, una vez generados los huecos electrónicos, estos sean capaces de oxidar a los iones hidroxilo y a las moléculas de agua adheridas en la superficie del semiconductor y dar lugar a los radicales hidroxilo, mientras que el potencial redox de la BC debe ser lo suficientemente negativo como para que, una vez sean promocionados los electrones a dicha banda, las moléculas de oxígeno presentes en el medio puedan ser reducidas a radicales superóxido. En la Figura 8, tomados como ejemplo, se muestra esquemáticamente los potenciales redox correspondiente a la BV y a la BC para distintos tipos de semiconductores expresado en voltios (V) respecto al potencial del electrodo normal de hidrógeno (NHE). En dicha figura podemos observar como en el caso del Si, el potencial de su BC es capaz de reducir al oxígeno para dar lugar a aniones superóxido, sin embargo, el



potencial de su BV no es capaz de generar radicales hidroxilo. En el caso del  $\text{WO}_3$  ocurre justo lo contrario. Únicamente en el caso del  $\text{TiO}_2$  ambos potenciales están posicionados de tal forma que la formación de ambas especies tiene lugar.



**Figura 8** Potenciales redox respecto al NHE para las BC y BV de algunos semiconductores.

## b) Estabilidad Química

Desde el punto de vista químico, el semiconductor debe presentar una elevada estabilidad frente a la descomposición en sus elementos en el medio en que se encuentre. Para ello, su energía de Gibbs de formación ha de ser elevada. La Tabla 2 muestra los semiconductores más adecuados en este sentido. Otros semiconductores comunes, y muy usados en electrónica, como Si, Se, Ge, GaAs o InP, aparte de que tienen valores demasiado pequeños de Band Gap, son poco estables, por ejemplo en contacto con agua, lo que impediría su uso como fotocatalizadores en este tipo de medio.<sup>12</sup>

<sup>12</sup> J. Rodríguez, R.J. Candal, J. Solís, W. Estrada, M.A. Blesa, *El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones*. Capítulo 9 en *Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua* Editorial Escuela de Posgrado de la Universidad Nacional de San Martín (2005)

**Tabla 2** Energía de Gibbs de formación de algunos semiconductores.<sup>13</sup>

Semiconductor	Energía de Gibbs de formación (KJ·mol <sup>-1</sup> )
TiO <sub>2</sub> (Rutilo)	889,4
TiO <sub>2</sub> (Anatasa)	883,3
ZnO	320,5
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	743,5
ZnS	201,3
CdS	156,5
ZnSe	163,0

## c) Baja toxicidad

Para poder generalizar su uso en aplicaciones relacionadas con la descontaminación del medio ambiente es necesario que el semiconductor sea inocuo o bien que presente una muy baja toxicidad. En este sentido, compuestos como el CuO presentan una moderada o elevada toxicidad<sup>14</sup> mientras que otros como el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o el TiO<sub>2</sub> resultan prácticamente inocuos.

## d) Coste

Para poder ser utilizado en aplicaciones a gran escala, el semiconductor debe, o bien ser abundante en la naturaleza y a la vez fácil de extraer, o bien ser fácil de sintetizar sin tener que utilizar reactivos caros y un elevado gasto energético, con el fin de hacer viable su uso desde un punto de vista económico.

<sup>13</sup> R. Candal, S. Biles, M. Blesa, *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*. Editorial CIEMAT (2004)

<sup>14</sup> *Material safety data sheet: Copper (II) oxide*, Iowa State University (2003)

## 2.2. Materiales de construcción fotocatalíticos

### 2.2.1. Reacciones de oxidación fotocatalítica en materiales de construcción

Recientemente, una forma práctica de aplicar las reacciones PCO para solucionar los problemas derivados de la contaminación atmosférica en entornos urbanos ha sido mediante la incorporación de un semiconductor como el  $\text{TiO}_2$  en los materiales de construcción tradicionales como cemento, hormigón o morteros, dando lugar a los denominados materiales de construcción fotocatalíticos.<sup>15,16</sup> Así, se ha comprobado que una construcción realizada con este tipo de materiales conserva inalterado durante más tiempo su aspecto estético y además contribuye a degradar los contaminantes atmosféricos presentes en el entorno. Esto es debido a que el  $\text{TiO}_2$  contenido en ellos mantiene, si no toda, al menos parte de su actividad fotocatalítica, confiriéndoles propiedades auto-limpiantes y descontaminantes. Dichas propiedades consisten en lo siguiente:

#### - Propiedad descontaminante

La propiedad descontaminante de un material de construcción fotocatalítico (Figura 9) se puede definir como la capacidad de dicho material para contribuir a reducir la concentración de especies contaminantes en su entorno cuando es irradiado con luz adecuada en presencia de precursores de las especies ROS.

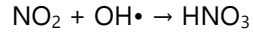
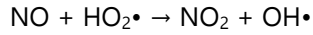
Un ejemplo muy representativo es la eliminación de los gases tipo  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) por parte de estos materiales, constituyendo ésta su principal aplicación comercial en el ámbito de la descontaminación. Este proceso resulta de especial importancia, pues dichos gases se encuentran entre los principales contaminantes atmosféricos de las ciudades y son muy perjudiciales para la salud (En el apartado 4 se explica con más detalle por que resultan tan perjudiciales y cómo se lleva a cabo su eliminación por parte de los materiales de construcción fotocatalíticos).

---

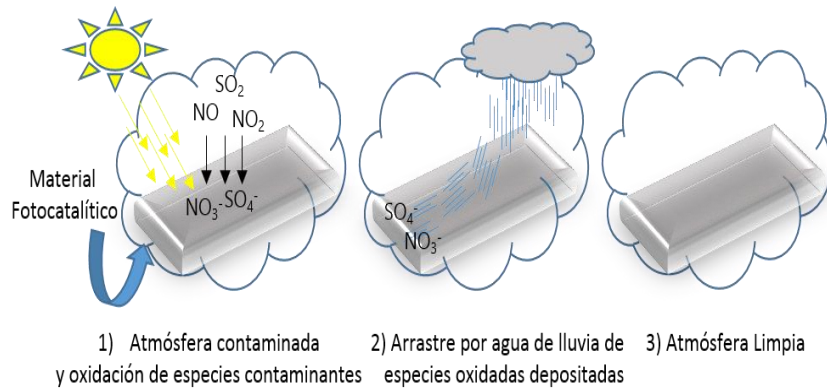
<sup>15</sup> A. Folli, C. Pade, T.B. Hansen, T. De Marco, D.E. Macphee, Cement Concr Res 42 (2012) 539-48

<sup>16</sup> J. Chen, C. Poon, Build Environ 44 (2009) 1899-906

De forma resumida, el mecanismo de eliminación una vez formadas las especies ROS sería el siguiente:<sup>17,18</sup>



Así, mediante estas reacciones, los gases se oxidan y se retienen como especies nitrato en el material de construcción o, más probablemente, se eliminan de su superficie como ácido nítrico débil.



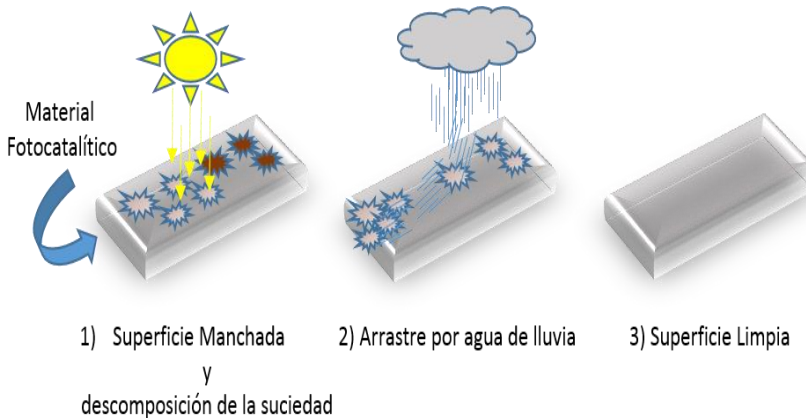
**Figura 9** Ilustración del efecto descontaminante en materiales de construcción fotocatalíticos.

<sup>17</sup> T. H. Lim, S. M. Jeong, S. D. Kim, J. Gyenis, J Photochem Photobiol 134 (2000) 209-17

<sup>18</sup> J. S. Dalton, P. A. Janes, N. G. Jones, J. A. Nicholson, K. R. Hallam, G. C. Allen, Environmental Protection 120 (2002) 415-22

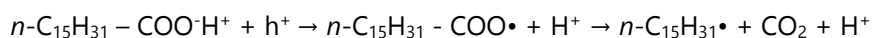
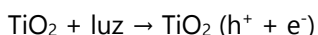
### - Propiedad auto-limpiante

La propiedad auto-limpiante de un material de construcción fotocatalítico (Figura 10) se refiere a la capacidad de dicho material para mantener inalterado su aspecto estético durante más tiempo con respecto a otro similar no fotocatalítico en entornos contaminados, cuando es irradiado con luz adecuada en presencia de precursores de las especies ROS. Así, la presencia de moléculas orgánicas como hidrocarburos y ácidos grasos en la atmósfera de los entornos urbanos da lugar a que estos queden adheridos a la superficie de los materiales de construcción que componen gran parte de las infraestructuras presentes en dichos entornos, ya que son capaces de interaccionar con algunos de sus componentes. Estas moléculas orgánicas a su vez interaccionan con las partículas del polvo común, el cual se va acumulando originando depósitos de suciedad que provocan el manchado de sus superficies. En este sentido, el efecto auto-limpiante se consigue gracias a la eliminación mediante PCO de las moléculas orgánicas adheridas en superficie. Cuando éstas se eliminan, los depósitos de suciedad que se agregaban a las mismas pueden ser fácilmente eliminados por la acción mecánica del agua de la lluvia:



**Figura 10** Ilustración del efecto auto-limpiante en materiales de construcción fotocatalíticos.

Como ejemplo de este proceso tomemos el caso de los ácidos grasos, los cuales, por un lado, son capaces de enlazar químicamente con iones calcio presentes en materiales de construcción a partir de sus grupos carboxílicos (-COOH), y por otro, de manera perpendicular a la superficie de dichos materiales, con gran cantidad de moléculas hidrófobas presentes en el medio a partir del resto de su larga cadena hidrocarbonada, provocando su manchado. De forma resumida, el mecanismo para el caso de la eliminación del ácido palmítico (C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>) sería el siguiente:<sup>19</sup>



Después de la liberación del primer átomo de carbono, los radicales *n*-C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>• son oxidados por las especies ROS en sucesivas reacciones en cadena hasta su completa mineralización a H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>.

La eficacia de estas nuevas propiedades conferidas a los materiales de construcción ha sido demostrada en numerosos trabajos a escala de laboratorio.<sup>20-23</sup> Los buenos resultados obtenidos en general han animado a varias empresas dedicadas a la fabricación de materiales de construcción a desarrollar y comercializar sus propios productos fotocatalíticos. En este sentido, un gran número de proyectos piloto han sido llevados a cabo previamente para evaluar tales productos en condiciones reales. Un ejemplo pionero de este tipo de proyectos fue el denominado proyecto PICADA<sup>24</sup> (Photocatalytic Innovative Coverings Applications for De-pollution Assessment) en el que colaboraron diferentes organismos de investigación

---

<sup>19</sup> L. Peruchon, E. Puzenat, A. Girard-Egrot, L. Bium, J.M. Herrmann, C. Guillard, J. Photochem Photobiol A 197 (2008) 170-6

<sup>20</sup> C.S. Poon, E. Cheung, Constr Buid Mater, 21 (2006) 1746-53

<sup>21</sup> A. Strini, S. Cassese, L. Schiavi, Appl Catal B 61 (2005) 90-7

<sup>22</sup> K. Demeestere, J. Dewulf, B.D. Witte, A. Beeldens, H.V. Langenhove, Build Environ 43 (2008) 406-14

<sup>23</sup> G. Hüsken, M. Hunger, H. Brouwers, *Comparative study on cementitious products containing titanium dioxide as photo-catalyst*. In: P. Baglioni, L. Cassar, eds. RILEM Int. Symp. On photocatalysis, environment and construction materials. Italy (2007) 147-54

<sup>24</sup> F. Vallee, B. Ruot, L. Bonafous, L. Guillot, N. Pimpinelli, L. Cassar, et-al. *Cementitious materials for self-cleaning and depolluting facade surface*. In: N. Kashino, Y Ohama, eds. RILEM Int. Symp. On environment-conscious materials and systems for sustainable developments. Japan (2004) 245-354

europas y consorcios de empresas privadas cuya finalidad consistió en comprobar la eficacia de una serie de materiales de construcción fotocatalíticos sobre un modelo que reproducía las condiciones medioambientales de una calle situada entre dos bloques de una zona urbana. Otros proyectos de este tipo han sido, por ejemplo, la repavimentación con hormigón a base de cemento fotocatalítico de una calle en el centro de Bérgamo (Italia)<sup>25</sup> y de una zona para aparcamientos en Antwerp (Bélgica),<sup>26</sup> o la restauración del túnel de Vía Pórpura en Milán (Italia),<sup>2</sup> en la que simultáneamente se llevó a cabo la re-pavimentación de dicho túnel con un pavimento para carreteras de hormigón fotocatalítico de alto rendimiento y se trató el techo con una pintura también fotocatalítica (Figura 11). Cabe destacar que, en todos estos casos citados, la capacidad de las propiedades fotocatalíticas se evaluó fundamentalmente a partir de la degradación de los gases NO<sub>x</sub>.



**Figura 11** Colocación del pavimento fotocatalítico en el túnel de Via Pórpura (Milán).

En la actualidad son varios los productos fotocatalíticos comerciales disponibles en el mercado para diferentes aplicaciones. Así por ejemplo, la firma italiana Italcementi<sup>27</sup> fue la pionera en el desarrollo de materiales

<sup>25</sup> G.L. Guerrini, E. Peccati, *Photocatalytic cementitious roads for depollution*. In: P. Baglioni, L. Cassar, eds. RILEM Int. Symp. On photocatalysis, environment and construction materials. Italy (2007) 179-86

<sup>26</sup> A. Beeldens. *Air purification by road materials: result of the test Project in Antwerp*. In: P. Baglioni, L. Cassar, eds. RILEM Int. Symp. On photocatalysis, environment and construction materials. Italy 2007 187-94

<sup>27</sup> <http://www.italcementigroup.com/ENG> (página visitada por última vez 14-10-2015)

específicos para funciones de descontaminación y materiales específicos para funciones de auto-limpieza. Entre los adaptados a tareas descontaminantes un claro ejemplo es el producto TX ARIA®, el cual es un cemento específico para confeccionar pinturas, morteros y pastas, revestimientos y hormigones que puede utilizarse en una amplia variedad de estructuras como pavimentos de hormigón, pavimentos de adoquines prefabricados, revestimientos de pavimentos y calles, tejas de hormigón, paneles prefabricados o pinturas de cemento entre otras. Por otro lado, entre los productos destinados para la auto-limpieza tenemos por ejemplo el producto TX ARCA®, el cual es un cemento específico utilizado para la construcción de obras arquitectónicas de prestigio. Concretamente este cemento fue desarrollado en 1996 para satisfacer los estrictos requisitos demandados por el arquitecto Richard Meier para la construcción de la iglesia Dives in Misericordia de Roma (Italia), los cuales consistían en la obtención de un blanco de elevada pureza y luminosidad que conservara sus calidades estéticas con el paso del tiempo (Figura 12). Posteriormente, este tipo de cemento ha sido también utilizado para conferir propiedades de auto-limpieza a otras edificaciones destacadas como son, por ejemplo, el edificio de la Ciudad de la Música y de las Bellas Artes de Chambéry, la sede de Air France en el Aeropuerto Roissy Charles de Gaulle y la sede de la policía en Burdeos, todas ellas en Francia, un complejo de apartamentos de Ostende (Bélgica), o la sede de la empresa de materiales de construcción Ciments du Maroc en Casablanca (Marruecos).<sup>2</sup> Como ejemplo de edificación en España en donde se han utilizado materiales de construcción fotocatalíticos, podemos destacar la iglesia de Riberas de Loiola en Donostia-San Sebastián, cuya fachada está revestida de este tipo de materiales (Figura 13).

Por otra parte, en lo que a comercialización se refiere, hoy en día este principio fotocatalítico (auto-limpiante y auto-descontaminante) se ha trasladado a una amplia variedad de productos para la industria de la construcción, entre los que se pueden destacar (Figura 14): NO<sub>x</sub>-Activ (Icopal), Morcemsec® Active (Grupo Puma), Airclean (Breinco) etc.





**Figura 12** Edificaciones de prestigio realizadas con cemento fotocatalítico. a) Iglesia Dives in Misericordia (Roma), b) Edificio de la Ciudad de la Música y las Bellas Artes (Chámbery) c) Sede de Air France (Aeropuerto Roissy Charles de Gaulle) y d) Sede de la Policía (Burdeos).



**Figura 13** Las fachadas de la iglesia de Riberas de Loiola, en Donostia-San Sebastián-, están revestidas con mortero auto-limpiante y descontaminante.

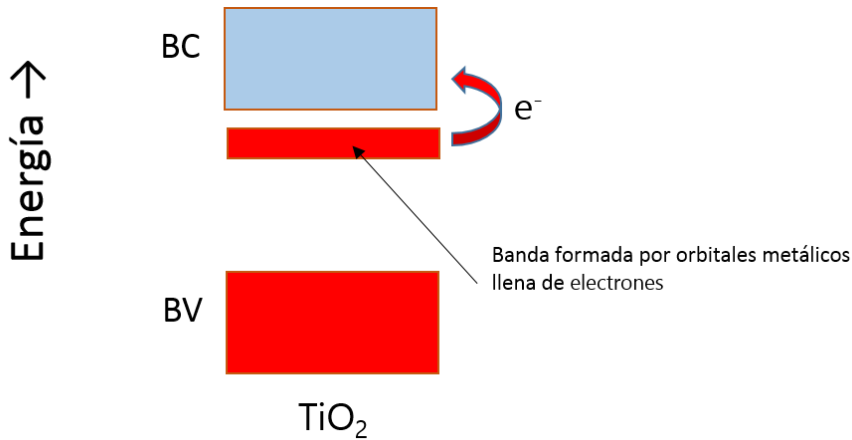


**Figura 14** Algunos productos comerciales de los materiales de construcción fotocatalíticos.

En relación a la contaminación atmosférica presente en los entornos urbanos, y en base a estas propiedades, es evidente que la generalización del uso de los materiales de construcción fotocatalíticos ayudaría a paliar en parte los problemas derivados de ésta, ya que, por un lado, las infraestructuras realizadas con dichos materiales como edificios, calzadas, puentes, aceras etc. ralentizarían considerablemente su deterioro a la vez que presentarían un mejor aspecto en general, y por otro, debido a la gran extensión que ocupan en las ciudades, darían lugar a grandes superficies descontaminantes.

### 2.2.2. $\text{TiO}_2$ como aditivo fotocatalítico en materiales de construcción

El  $\text{TiO}_2$  es un semiconductor de tipo *n*. En su caso, esta propiedad se debe a pequeñas variaciones en la estequiometría y a un pequeño déficit de átomos de oxígeno. Los electrones que deberían estar en orbitales atómicos localizados sobre oxígeno ocupan una banda, antes vacía, formada por orbitales metálicos que energéticamente se encuentra relativamente próxima a la BC como puede verse en la Figura 15.



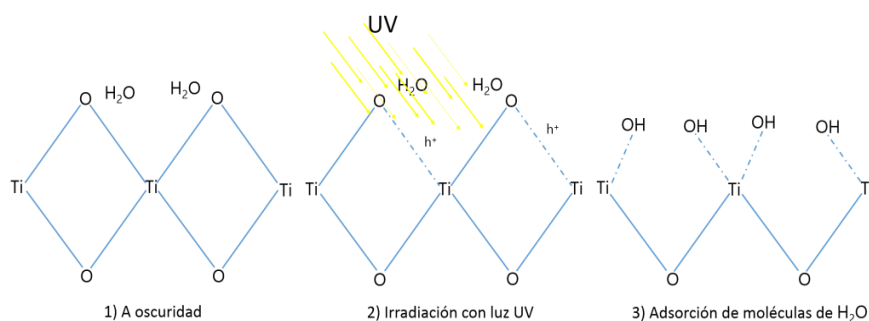
**Figura 15** Estructura electrónica del  $\text{TiO}_2$ .

Debido a sus buenas propiedades como fotocatalizador fue el semiconductor elegido para los primeros trabajos desarrollados en el área de los materiales de construcción fotocatalíticos. Estas buenas propiedades se basan fundamentalmente en que se trata de un material con una elevada capacidad fotocatalítica, elevada estabilidad, baja toxicidad y además es compatible con los materiales de construcción tradicionales, en donde se ha observado que no provoca alteraciones desfavorables significativas.<sup>28,29</sup> En este sentido, otra de sus características a destacar, la cual está estrechamente relacionada con la propiedad de auto-limpieza, es la de la "superhidrofilicidad" que adquiere cuando se generan los pares  $e^-/h^+$  al ser irradiado con luz adecuada. La presencia de huecos electrónicos debilita la

<sup>28</sup> M.Lackhoff, X. Prieto, N. Nestle, F. Dehn, R. Niessner, Appl Catal B 43 (2003) 205-16

<sup>29</sup> J.Chen, C.Poon, J Environ Manage, 90 (2009) 3436-42

energía de enlace entre los átomos de titanio y los átomos de oxígeno que conforman su estructura. Esto facilita que las moléculas de agua adsorbidas sobre su superficie puedan romper los enlaces Ti-O-Ti para formar nuevos enlaces Ti-OH tal y como se muestra en la Figura 16, lo que tiene como resultado un aumento de la hidrofiliidad. A mayor hidrofiliidad de una superficie menor es el ángulo de contacto (o ángulo de humectancia) entre las gotas de agua (por ejemplo las de la lluvia) y dicha superficie sobre la cual se depositan,<sup>30</sup> lo que favorece una buena dispersión de las mismas que aumentan así su capacidad de arrastre mecánico del resto de componentes depositados. En este caso concreto, estos componentes depositados serían los contaminantes ya degradados sobre su propia superficie.<sup>31</sup>



**Figura 16** "Super-hidrofiliidad" fotoinducida del  $\text{TiO}_2$ .

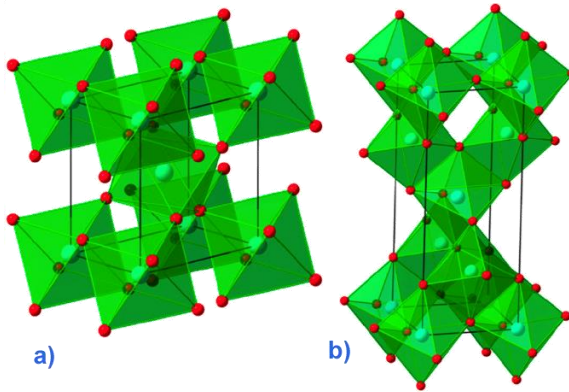
Gracias a estas buenas propiedades, en la actualidad, el  $\text{TiO}_2$  continúa siendo el principal semiconductor utilizado como aditivo fotocatalítico en los materiales de construcción. De hecho, todos los productos comerciales citados en el apartado anterior lo tienen como principio activo fotocatalítico, pues, hasta la fecha, no se ha encontrado ningún otro fotocatalizador que iguale sus prestaciones.

En lo que respecta a su estructura, el  $\text{TiO}_2$  se presenta en la naturaleza bajo varias formas cristalinas. Las más importantes desde un punto de vista comercial son las formas de rutilo y anatasa, las cuales han

<sup>30</sup> N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, J. Phys. Chem. B, 107 (2003) 1028-1035

<sup>31</sup> R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, et al, Nature 388 (1997) 431-2

sido tradicionalmente utilizadas como pigmentos en pinturas blancas y cosméticos entre otras aplicaciones.<sup>32</sup> En ambas formas, cada átomo de titanio ( $\text{Ti}^{+4}$ ) está rodeado de seis átomos de oxígeno ( $\text{O}^{-2}$ ) formando octaedros de composición  $\text{TiO}_6$  que cristalizan en el sistema tetragonal. Sin embargo, ambas fases no son isomorfas, ya que en la anatasa los octaedros comparten cuatro lados entre sí mientras que en el rutilo solo dos<sup>33</sup> (Figura 17).



**Figura 17** Estructuras cristalinas de a) Rutilo y b) Anatasa (Yang et al., 2009).

Estas diferencias estructurales afectan a sus propiedades físicas, las cuales difieren levemente como podemos observar en la Tabla 3.

Termodinámicamente hablando, pese a que la forma estable es rutilo, la anatasa puede ser sintetizada fácilmente en el laboratorio bajo diferentes procedimientos,<sup>34</sup> y su velocidad de transformación a rutilo es solo significativa a temperaturas por encima de los  $600^\circ\text{C}$ <sup>35,36</sup> de manera que también puede ser considerada una forma estable.

<sup>32</sup> A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *TiO<sub>2</sub> photocatalysis: fundamentals and applications*. Editorial BKC (1999)

<sup>33</sup> A. Beltran, L. Gracia, J. Andres, *J Phys Chem B* 110 (2006) 23417-23

<sup>34</sup> X. Chen, S. Mao, *Chem Rev* 107 (2007) 2891-959.

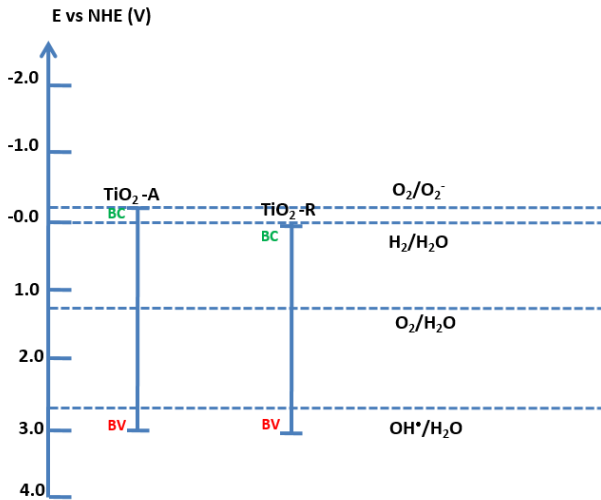
<sup>35</sup> D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, *J Mater Sci* 46 (2011) 855-74

<sup>36</sup> Y. Hu, H.-L. Tsai, C.-L. Huang *J Eur Ceram Soc* 23 (2003) 691-6

**Tabla 3** Propiedades físicas y estructurales de anatasa y rutilo.

Propiedad	Anatasa	Rutilo
Peso molecular (g·mol <sup>-1</sup> )	79.88	79.88
Punto de fusión (°C)	1825	1825
Punto de ebullición (°C)	2500-3000	
Absorción de luz (nm)	<390	<415
dureza de Mohs	5.5	6.5-7.0
Índice de refracción	2.55	2.75
Constante dieléctrica	31	114
densidad (g·cm <sup>-3</sup> )	3,79	4,13
Longitud de enlace Ti-O (Å)	1,94(4)	1,95(4)
	1,97(2)	1,98(2)

En cuanto a la actividad fotocatalítica, ambas formas, debido a los valores de su band gap (3 eV para el rutilo y 3.2 eV para la anatasa, lo que corresponde a 410 y 385 nm de  $\lambda$  respectivamente) son capaces de absorber parte de la luz solar y actuar como fotocatalizadores. Sin embargo, pese a que el rutilo tiene un valor de band gap menor (lo cual a priori sería una ventaja ya que puede absorber mayor cantidad de luz solar), el poder fotocatalítico de la anatasa es muy superior. Una de las principales razones se encuentra en el posicionamiento de los potenciales redox de sus correspondientes bandas de conducción. Así, en la Figura 18 podemos observar como tanto en el rutilo como en la anatasa el potencial de la banda de valencia es lo suficientemente positivo para generar radicales hidroxilo, sin embargo, en el caso del rutilo, el potencial de su banda de conducción no es lo suficientemente negativo como para reducir al oxígeno y generar radicales superóxido, mientras que en la anatasa sí lo es.

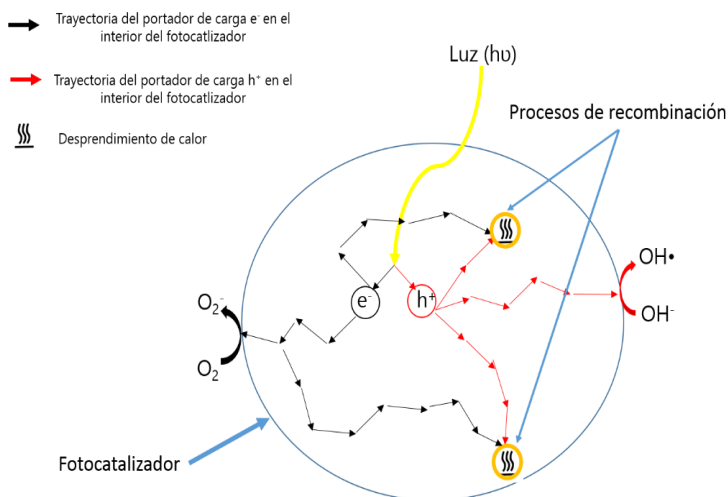


**Figura 18** Potenciales redox respecto al NHE para las BC y BV de las fases anatasa (TiO<sub>2</sub>-A) y rutilo (TiO<sub>2</sub>-R) del dióxido de titanio.

Este adecuado posicionamiento de los potenciales de las bandas de valencia y de conducción en la anatasa, junto con otras propiedades entre las que destaca sobre todo una baja velocidad de recombinación  $e^-/h^+$ , le confieren una capacidad fotocatalítica superior, no solo frente al rutilo, sino también con respecto a un gran número de semiconductores. La recombinación  $e^-/h^+$  es un fenómeno que consiste en la interacción de los portadores de carga entre sí. Una vez generados, éstos, al interactuar entre sí, se anulan y desaparecen como tales, desprendiéndose calor y sin haber interactuado con los precursores de las especies ROS, lo cual va en detrimento de la eficiencia fotocatalítica (Figura 19). La velocidad con que ocurre dicho proceso depende de factores tales como la presencia y tipo de defectos en la red cristalina del semiconductor, la morfología o el tamaño de partícula entre otros.<sup>37,38</sup>

<sup>37</sup> W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffman, J Phys Chem B 98 (1994) 13669-79

<sup>38</sup> A. Sclafani, J Phys Chem 100 (1996) 13655-61



**Figura 19** Representación del proceso de recombinación de los portadores de carga ( $e^-/h^+$ ) en el fotocatalizador.

Por otro lado, pese a que la anatasa es la forma cristalina del  $\text{TiO}_2$  con mayor poder fotocatalítico, al utilizar  $\text{TiO}_2$  en materiales de construcción o en aplicaciones fotocatalíticas en general, normalmente no se usa exclusivamente anatasa, sino mezclas anatasa-rutilo en diferentes proporciones, pues se ha observado que la capacidad fotocatalítica de algunas de estas mezclas es superior a la de ambas formas por separado debido a que se establece una relación sinérgica entre ellas. Dicha sinergia podría estar basada en el hecho de que el potencial de la banda de conducción del rutilo es más positivo que el de la anatasa, lo cual significa que podría actuar como un sumidero de los electrones foto-excitados presentes en la banda de conducción de la anatasa, mejorando así la separación de los portadores de carga y disminuyendo la probabilidad de recombinación.<sup>39</sup> En este sentido, actualmente el  $\text{TiO}_2$  comercial más ampliamente utilizado es el denominado P-25 (comercializado por la marca Evonik®), el cual presenta muy buenas prestaciones fotocatalíticas y consiste en una mezcla anatasa-rutilo en la que el 80% es anatasa y el 20% restante rutilo.

En términos generales, la validez de los materiales de construcción fotocatalíticos a base de  $\text{TiO}_2$  para contribuir a la eliminación de sustancias

<sup>39</sup> J. Yu, H. Yu, B.Cheng, M. Zhou, J Mol Catal A 253 (2006)



nocivas del entorno y mantener durante más tiempo las calidades estéticas de las infraestructuras de las que forman parte está demostrada. Sin embargo, actualmente, se sigue investigando para hacerlos cada más eficaces y adaptados a las aplicaciones requeridas. En este sentido, dado que uno de los requisitos que se deben cumplir es la generalización de su uso a gran escala para que, efectivamente, supongan una ayuda significativa contra los problemas derivados de la contaminación atmosférica en los entornos urbanos, el principal objetivo debe ser la optimización de estos materiales desde un punto de vista económico. Y es que, a este respecto, el sector de la construcción se caracteriza por utilizar enormes cantidades de materiales, los cuales presentan relaciones coste/cantidad de material muy bajas. Esto significa que la inclusión de un compuesto químico como el  $\text{TiO}_2$ , cuya relación coste/cantidad de material es muy superior, conduce a un incremento muy considerable de los costes.

A grandes rasgos, en un mortero típico utilizado para la construcción de edificaciones comunes se pueden distinguir tres tipos de componentes:<sup>40</sup>

- i) Aglutinantes, como cemento, yeso o cal hidratada, que se encargan de unir a todos los componentes del mortero y dar consistencia
- ii) Agregados (también conocidos como áridos), como por ejemplo piedra caliza o dolomítica, cuya función es la de relleno y resultan determinantes en las propiedades mecánicas
- iii) Aditivos, los cuales son de muy variada naturaleza y por lo general constituyen la fracción más pequeña del total de componentes, siendo su principal función aportar alguna propiedad específica y diferenciadora del mortero en cuestión. En este sentido, el  $\text{TiO}_2$  entraría dentro de esta última categoría. En la Figura 20 se representa de manera aproximada el impacto económico en el coste total por tonelada de un mortero común al incluir  $\text{TiO}_2$  como aditivo. Como puede observarse, el coste del mortero al incluir  $\text{TiO}_2$ , pese a que este supone un mínimo porcentaje del total de sus componentes, incrementa hasta cuatro veces su valor. Aunque los valores representados en las gráficas son solo orientativos y pueden variar en un rango más o menos amplio según precio de mercado y formulación del material, es una realidad hoy día que la baja rentabilidad económica de los materiales fotocatalíticos a base de  $\text{TiO}_2$  supone la principal limitación para su uso extensivo.

---

<sup>40</sup> I.M. Prados. Tesis Doctoral, *Preparación de nuevos morteros de construcción a partir de residuos industriales y basados en la cal como agente aglomerante*. Universidad de Córdoba (2010)



**Figura 20** Estimación aproximada del incremento en los costes por tonelada de mortero al incluir TiO<sub>2</sub> como aditivo fotocatalítico.

Para terminar, relacionado también con el uso de TiO<sub>2</sub> como fotocatalizador, habría también que añadir el inconveniente de que, debido a su elevado Band Gap, no es capaz de absorber la fracción de luz visible que llega a la Tierra procedente del sol, lo cual también tiene consecuencias negativas para su aplicación como fotocatalizador principal en materiales de construcción (Como se verá con más en el Capítulo 6).



### 3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

En la actualidad la crisis económica y los problemas derivados de la contaminación atmosférica en los entornos urbanos están provocando un aumento considerable en el interés por la preparación de materiales con nuevas funcionalidades en materia de medio ambiente que a la vez resulten sostenibles, entendiendo por material sostenible a aquel que es duradero en la función para la cual debe ser utilizado, que precisa de un escaso mantenimiento y que puede ser reutilizado, reciclado o recuperado.<sup>1</sup>

Como se ha comentado en el apartado anterior, recientemente se ha descrito la capacidad de los materiales de construcción tradicionales para actuar como materiales auto-limpiantes y descontaminantes mediante la inclusión en su composición de un semiconductor como el  $\text{TiO}_2$ , el cual presenta excepcionales propiedades como fotocatalizador, dando lugar a los denominados materiales de construcción fotocatalíticos. De esta forma, la generalización del uso de este tipo de materiales podría contribuir en parte a solucionar los problemas de contaminación atmosférica en las ciudades. Sin embargo, su uso a gran escala no resulta viable desde un punto de vista económico, ya que el  $\text{TiO}_2$  constituye un aditivo demasiado costoso en aplicaciones relacionadas con el sector de la construcción, donde se deben fabricar enormes cantidades de producto.

Por otra parte, en la búsqueda de la producción de materiales de bajo coste impulsados por los problemas económicos actuales, la industria en general ha prestado especial atención hacia las actividades de reciclado. Dentro de este ámbito, en lo que respecta al sector de la construcción en particular, debido al gran volumen de producto final que genera, éste constituye una de las actividades tecnológicas más adecuadas para reciclar multitud de residuos sólidos, incorporándolos en la composición final de los materiales fabricados y llevando a cabo de este modo su valorización. Así, por ejemplo, en el caso de la elaboración de morteros secos de construcción ha sido probado con éxito la utilización de residuos industriales como áridos de mortero<sup>2</sup>, material conglomerante<sup>3</sup> y pigmentos.<sup>4</sup> Esto, a la vez que supone una importante reducción de los costes económicos, ya que

---

<sup>1</sup>[http://www.construmatica.com/construpedia/Materiales\\_de\\_Construcci%C3%B3n\\_Sostenibles](http://www.construmatica.com/construpedia/Materiales_de_Construcci%C3%B3n_Sostenibles)  
(página visitada por última vez 14-10-2015)

<sup>2</sup> P. Ballester, I. Mármol, J. Morales, L. Sánchez, *Cem Concr Res* 37 (2007) 559-64

<sup>3</sup> G.A. Rao, *Cem Concr Res* 33 (2003) 1765-70

<sup>4</sup> J. Pera, R. Brumaza, J. Ambroise, *Cem Concr Res*, 27 (1997) 1513-22

disminuye la cantidad de materias primas nuevas a utilizar, reporta otros beneficios de tipo medioambiental, pues por una parte se evita el depósito de residuos en entornos naturales donde en muchos casos resulta un problema, y por otro se reducen las emisiones de CO<sub>2</sub> al tener que producir menos cantidad de cemento.

En este sentido, en relación al uso de residuos en el sector de la construcción y enlazando con el tema de los materiales de construcción fotocatalíticos, además del TiO<sub>2</sub>, existen otros materiales semiconductores con propiedades potencialmente aptas para aplicaciones relacionadas con tareas de auto-limpieza y descontaminación, como por ejemplo ZnO o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con la peculiaridad de que aparecen como componentes principales en ciertos residuos industriales: escorias de altos hornos, lodos originados en el corte de piedras ornamentales, residuos de acerías, lodos de depuradora etc. Así, considerando esto último y teniendo en cuenta lo expuesto anteriormente se deduce el interés de preparar nuevos materiales de construcción que incorporen residuos industriales, que exhiban actividad fotocatalítica con el objetivo de minimizar costes a la hora de explotar las propiedades auto-limpiantes y descontaminantes de los materiales de construcción fotocatalíticos. Con la misma finalidad, también resulta de interés estudiar nuevos compuestos fotocatalizadores que puedan ser una alternativa al empleo de TiO<sub>2</sub>.

El principal objetivo de este proyecto de Tesis Doctoral ha sido por tanto *la realización de labores de investigación fundamental y aplicada al estudio de nuevos materiales con propiedades fotocatalíticas para su aplicación en materiales de construcción*, más específicamente en morteros de base cemento.

Para conseguir este objetivo se propusieron los siguientes objetivos específicos:

- Diseño de nuevas formulaciones y estudio de sus propiedades micro-estructurales de morteros de cemento fotocatalíticos.
- Estudio de nuevos materiales fotocatalíticos obtenidos a partir de residuos sólidos procedentes de otras industrias.
- Estudio de composiciones químicas alternativas al TiO<sub>2</sub> como nuevos aditivos en materiales de construcción con propiedades fotocatalíticas.

- Mejora de las propiedades fotocatalíticas en materiales de construcción, que permitan un abaratamiento del coste final del producto y haga viable económicamente su uso a gran escala.

Para conseguir estos objetivos se parte de las siguientes hipótesis de partida:

- La capacidad de los materiales de construcción, en particular conglomerantes, modificados mediante aditivos fotocatalizadores, para degradar contaminantes atmosféricos. Esta capacidad, ya comprobada para el  $\text{TiO}_2$ , se espera mantenerla y mejorar su eficiencia mediante un control de la microestructura superficial del producto, escenario en que ocurre la reacción fotocatalítica.
- La capacidad de los materiales de construcción para incorporar fácilmente en su formulación, sin menoscabo de sus principales propiedades, residuos procedentes de la industria.
- La existencia de residuos industriales con altos contenidos de óxidos de metales de transición.
- La capacidad de algunos óxidos de metales de transición (vg. los óxidos de hierro) para llevar a cabo reacciones redox en su superficie, activadas por la luz visible, que permiten la degradación (oxidación-reducción) de compuestos orgánicos e inorgánicos (entre ellos los gases BTEX y  $\text{NO}_x$ ), que se espera que, una vez incorporados a matrices conglomerantes de cementos y morteros, mantengan una parte significativa de su actividad fotocatalítica.
- La capacidad de algunos óxidos de metales de transición de presentar actividad fotocatalítica en el Visible, como alternativa a la actividad del  $\text{TiO}_2$  que ocurre exclusivamente con luz ultravioleta.

Las hipótesis anteriores soportan la expectativa de éxito en el objetivo global de la investigación planteada.

La misma se presenta a continuación en tres apartados con relación a los objetivos específicos que se pretenden alcanzar. Cada apartado consta de una introducción al tema objeto de estudio y, posteriormente, se

presentan los artículos científicos que han dado lugar a los resultados y discusión científica de los trabajos relacionados con cada objetivo. Se ha mantenido el contenido, estructura y formato de cada artículo publicado. Todos los artículos fueron publicados en revistas internacionales de alto índice de impacto en su área de conocimiento.

## HYPOTHESIS AND OBJECTIVES

The current economic crisis and the problems due to air pollution in urban environments are considerably increasing the interest in producing sustainable materials with new eco-friendly features. A material is considered sustainable when it exhibits long-lasting usable functions that requires scarce maintenance and it can be reused, recycled and reduced.<sup>1</sup>

Along these lines, it has been proposed to make the traditional construction materials to be self-cleaning and self-decontaminating materials by including a semiconductor like TiO<sub>2</sub> in its composition, which presents exceptional properties such as being a photocatalyst, giving rise to photocatalytic construction materials. Therefore, the generalized use of these kinds of materials may contribute in part to solve air pollution problems in cities. However, large-scale use is not expected to be viable from an economic perspective, because TiO<sub>2</sub> makes up an overly expensive additive in related applications with the construction sector, where large quantities of the product must be manufactured.

On the other hand, in the economic crisis-driven search for low-cost materials, the industry in general has paid special attention to recycling-related activities. Within this field, the construction sector in particular is one of the most adequate technologies to recycle large quantities of solid waste due to the large volume of final product it creates. It includes it in the final composition of the materials it manufactures and adopts this recycling method. Therefore, for example, in the case of developing dry mortars for construction, the use of industrial wastes as mortar aggregates,<sup>2</sup> conglomerate material<sup>3</sup> and pigments<sup>4</sup> has been tried with success. This implies an important reduction in economic costs, since the quantity of new raw materials to be used is therefore reduced, yielding other environmental benefits, such as, avoiding waste disposed into natural environments where many cases result in problems. Furthermore, they reduce CO<sub>2</sub> emissions by having to produce a smaller quantity of cement.

In this sense, about the use of construction sector wastes and linking with photocatalytic construction materials, besides TiO<sub>2</sub>, there are other

---

<sup>1</sup>[http://www.construmatica.com/construpedia/Materiales\\_de\\_Construcci%C3%B3n\\_Sostenibles](http://www.construmatica.com/construpedia/Materiales_de_Construcci%C3%B3n_Sostenibles) (website last seen on 14-10-2015)

<sup>2</sup> P. Ballester, I. Mármol, J. Morales, L. Sánchez, *Cem Concr Res* 37 (2007) 559-64

<sup>3</sup> G.A. Rao, *Cem Concr Res* 33 (2003) 1765-70

<sup>4</sup> J.Pera, R. Brumaza, J. Ambroise, *Cem Concr Res*, 27 (1997) 1513-22



semiconductor materials with potentially suitable properties for self-cleaning and self-depolluting applications such as ZnO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, with the peculiarity that they appear as major components in many industrial wastes: blast-furnace slag, sludges coming from the from ornamental stones' cut, mill waste, sludges from purifiers etc. Thus, considering this and taking into account the foregoing, it is clear the interest of developing new building materials that incorporate industrial wastes exhibiting photocatalytic activity in order to minimize costs for the subsequent use of their self-cleaning and self-depolluting properties. With the same target in mind, there is also great interest in studying new photocatalyst compounds that can be used as an alternative to TiO<sub>2</sub>.

Therefore the main objective of this doctoral thesis project has been *performing a basic investigation and applying it to the study of new materials with photocatalytic properties to apply to construction materials, more specifically in mortars with a cement mortar base.*

In order to achieve this objective, the following specific objectives are proposed:

- Design of new formulations of photocatalytic cement mortars and study of micro-structural properties.
- Study of new photocatalytic materials obtained from appropriate solid wastes of other industries.
- Study of alternative chemical compositions to TiO<sub>2</sub> like new additives in construction materials with photocatalytic properties.
- Improvement of the photocatalytic properties in construction materials that reduce the final product cost and make large-scale use economically viable.

Achieving these objectives is based on the following assumptions:

- The construction material's capacity, in particular conglomerates modified through photocatalyst additives, to degrade air pollutants. This capacity, already tested for TiO<sub>2</sub>, is expected to maintain itself and improve its efficiency through control of the product's surface microstructure, the substrate where the photocatalytic reaction may occur.

- The construction material's capacity to easily incorporate appropriate wastes of the industry in its formulation, without undermining its main properties.
- The existence of industrial wastes with high contents of transition-metal oxides.
- The capacity of some transition-metal oxides (ex. iron oxides) to perform redox reaction activated by visible light on its surface, which allows the degradation (oxidation-reduction) of organic and inorganic compounds (including BTEX and NO<sub>x</sub> gases). In this sense, once they have been included in the conglomerate matrix of cements and mortars, it is expected that these oxides will be able to retain a significant portion of its photocatalytic activity.
- The capacity of some transition-metal oxides to introduce photocatalytic activity in visible light, as an alternative to TiO<sub>2</sub> activity that occurs exclusively in ultraviolet light.

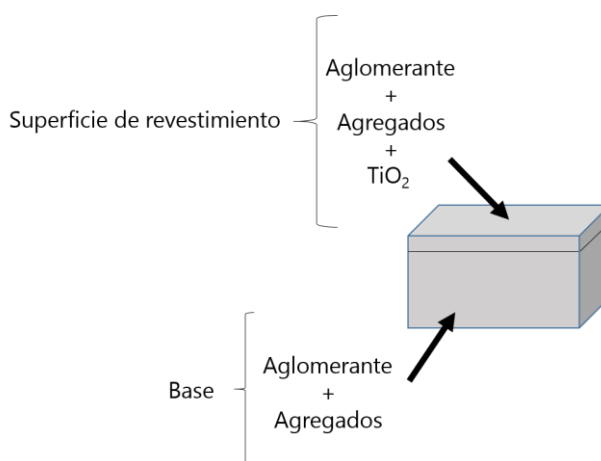
The previous assumptions support the expectation of success in the overall objective of substantial research.

The same is presented here in three sections with relation to the specific objectives intended to achieve. Each section consists of an introduction to the issue under consideration, subsequently the scientific articles presented that have given rise to the results and scientific discussion of jobs related to each objective. The content, structure and format of each article published have been maintained. All articles were published in high impact international journals in their area of expertise.



#### 4. OPTIMIZACIÓN DE MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN FOTOCATALÍTICOS

Un ejemplo de diseño típico de un material de construcción fotocatalítico podría ser el que se muestra en la Figura 1, en donde puede observarse como la base del material no incorpora  $\text{TiO}_2$ , el cual solo forma parte de la capa de revestimiento superficial:



**Figura 1** Diseño típico de un material de construcción fotocatalítico.

Pese a la aparente simpleza de dicho diseño, existen multitud de factores que condicionan su eficiencia fotocatalítica: relación  $\text{TiO}_2$ /Aglomerante, tipo de agregados, morfología y tamaño de partícula del  $\text{TiO}_2$  etc.

Como ya se comentó en el apartado anterior, en la actualidad, uno de los principales objetivos por parte de la comunidad científica concierne a la optimización de este tipo de materiales con la idea de poder generalizar su uso comercial y así aprovechar al máximo sus propiedades, obteniendo así la mejor relación coste/beneficio posible. Lógicamente esto requiere de un profundo conocimiento del conjunto de procesos físico-químicos que se desarrollan en estos materiales y de los factores que afectan a tales procesos.

Por otro lado, entre los principales atractivos que presentan este tipo de materiales se encuentra la capacidad que tienen para eliminar de la

atmósfera los denominados gases tipo  $\text{NO}_x$ . La eliminación de este tipo de gases resulta de especial importancia fundamentalmente por dos razones:

1) Elevada toxicidad.

De forma general, la respiración de óxidos de nitrógeno origina bronquitis, edema pulmonar y reducción del número de cilios del árbol bronquial, lo que se manifiesta a partir de exposiciones de 2ppm. Ultramicroscópicamente se han comprobado que provoca cambios estructurales en el colágeno pulmonar, así como lesiones alveolares, infiltración intersticial y petequias. Estas consecuencias sobre la salud se agravan con el aumento de su concentración en la atmósfera circundante. Así, por ejemplo, en exposiciones de unos 10 minutos a concentraciones de  $10 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  se originan intensos trastornos respiratorios, aunque son reversibles; si la concentración se eleva a  $150 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ , se originan edemas pulmonares que pueden dar lugar a una disminución definitiva de la función respiratoria, y en los casos extremos de exposición a concentraciones de  $600\text{-}900 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$  se causa la muerte por asfixia al cabo de pocos días.<sup>1</sup> Por otra parte, otra problemática derivada de la presencia de gases  $\text{NO}_x$  en la atmósfera, más específicamente de uno de sus derivados como es el  $\text{N}_2\text{O}$ , es la relacionada con su capacidad para producir un calentamiento de la misma (efecto invernadero) de una forma 207 veces más efectiva que el  $\text{CO}_2$ <sup>2</sup> de manera que, aunque la concentración atmosférica de  $\text{CO}_2$  es muy superior, no se puede menospreciar su contribución al cambio climático del planeta. Por último, presentan toxicidad cruzada con el ozono y de ahí su importancia toxicológica, pues se forman nitratos de peracilo (compuestos orgánicos tóxicos, de formulación compleja, que se forman por reacciones fotoquímicas en presencia de la luz solar).<sup>1</sup>

2) Niveles de concentración en la atmósfera superiores a los establecidos legalmente.

Desde el 1 de enero de 2010 no se puede superar la media anual de  $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en el caso concreto de  $\text{NO}_2$ .<sup>3</sup> La Figura 2 muestra las zonas de España en donde, de forma reiterada, se superó dicho límite durante el

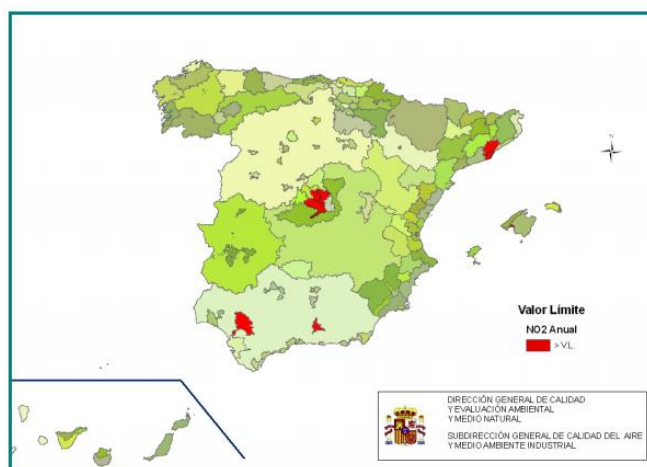
---

<sup>1</sup> M. Capó, *Principios de ecotoxicología. Diagnóstico, tratamiento y gestión del medio ambiente*. Editorial McGraw-Hill (2002)

<sup>2</sup> X. Domenech, *Química atmosférica. El origen y los efectos de la contaminación*. Editorial Mirabueno Ediciones (1995)

<sup>3</sup> Real Decreto 1073/2002, (2002)

periodo de 2005 a 2011.<sup>4</sup> Según puede observarse, desde un punto de vista de extensión territorial, estas zonas no suponen un porcentaje muy elevado respecto a todo el territorio español (7.273,32 km<sup>2</sup> en total frente a los 504.645 km<sup>2</sup> que suponen todo el territorio nacional, lo que constituye apenas un 1,5%). Sin embargo en dichas zonas existe una elevada densidad de población, y el total de habitantes que se ven afectados por niveles de NO<sub>2</sub> superiores a los permitidos se eleva a 12.007.477 habitantes<sup>4</sup> lo que supone alrededor de un 25% de la población total teniendo en cuenta que el censo en 2011 fué de 46.815.916 habitantes en España.<sup>5</sup>



**Figura 2** Superaciones del valor límite anual de NO<sub>2</sub> (Imagen tomada del informe sobre el "Plan Nacional de Calidad del Aire y Protección de la Atmósfera 2013-2016"<sup>4</sup>).

De hecho, de los gases contaminantes para los que actualmente en España se están sobrepasando los niveles permitidos, el NO<sub>2</sub> es el segundo que a mayor cantidad de población afecta (Tabla 1) superado solo por el ozono, el cual, como ya se ha comentado, es un contaminante secundario

<sup>4</sup> [http://www.lamoncloa.gob.es/espana/eh15/medioambiente/Documents/PLAN\\_AIRE\\_2013-2016\\_tcm7-271018.pdf](http://www.lamoncloa.gob.es/espana/eh15/medioambiente/Documents/PLAN_AIRE_2013-2016_tcm7-271018.pdf) (página visitada por última vez 14-10-2015)

<sup>5</sup> [http://www.ine.es/censos2011\\_datos/cen11\\_datos\\_inicio.htm](http://www.ine.es/censos2011_datos/cen11_datos_inicio.htm) (página visitada por última vez 14-10-2015)

que en muchas ocasiones deriva de las reacciones de los óxido de nitrógeno en la atmósfera.

**Tabla 1** Superficie afectada y población censada en zonas con concentración de contaminantes superiores a los permitidos.<sup>4</sup>

	SO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	PM <sub>10</sub>	O <sub>3</sub>
Superficie afectada (km <sup>2</sup> )	737,85	7.273,32	16.329,95	315.656,15
Población censada (hab.)	580.289	12.007.477	7.218639	22.601.892

Según lo anterior, se pone claramente de manifiesto la necesidad de eliminar este tipo de gases de los entornos urbanos de manera prioritaria y urgente, y dado que se conoce que una importante vía para conseguirlo podría ser mediante PCO a partir del uso de los materiales de construcción fotocatalíticos, en los últimos años se han llevado a cabo intensos estudios por hacerlos cada vez más eficientes para esta aplicación concreta, consiguiéndose importantes avances.

A continuación se presenta una visión global acerca de la PCO de gases NO<sub>x</sub> usando TiO<sub>2</sub> y de los factores estudiados que influyen en este proceso cuando se lleva a cabo con los materiales de construcción fotocatalíticos.

#### Generalidades sobre la PCO de los gases NO<sub>x</sub>

La PCO de los gases NO<sub>x</sub> (también conocido como proceso "de-NO<sub>x</sub>"), consiste en llevar a cabo la eliminación de este tipo de gases de la atmósfera mediante la oxidación de NO a NO<sub>2</sub>, y la conversión de NO<sub>2</sub> en sales inorgánicas nitrito/nitrato.

En cuanto a su origen, dicho proceso fue llevado a cabo por primera vez en 1994, cuando un grupo de investigadores japoneses publicaron un estudio sobre la fotodegradación de este tipo de gases utilizando  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador.<sup>6</sup> A este estudio le han seguido un gran número de investigaciones relacionadas, algunas de las cuales han sido muy citadas. Por ejemplo, Hasimoto y colaboradores publicaron la reacción fotocatalítica de NO con  $\text{TiO}_2$  y zeolita,<sup>7</sup> Ichura y colaboradores estudiaron la PCO de los gases  $\text{NO}_x$  sobre láminas de  $\text{TiO}_2$  que contenían compuestos metálicos<sup>8</sup> y Davahasdin y colaboradores publicaron los primeros estudios relacionados con la cinética de este tipo de reacciones.<sup>9</sup>

Desde un punto de vista teórico, dos son los aspectos que principalmente interesan y a los cuales se han dedicado numerosos estudios: el mecanismo de reacción y la cinética. Respecto al mecanismo, éste está explicado en un gran número de trabajos.<sup>6,9-12</sup> En todos ellos se propone la descomposición de NO a  $\text{NO}_2$  y luego de  $\text{NO}_2$  a  $\text{HNO}_3$  a través del ataque de los radicales hidroxilo generados en la fase de activación fotocatalítica. En algunos además se proponen procesos de reacción adicionales como por ejemplo la interacción de  $\text{O}_2^-$  con NO para producir  $\text{NO}_3^-$ .<sup>11</sup> No obstante, para obtener un entendimiento más amplio y claro, no debemos olvidar que la PCO de los gases  $\text{NO}_x$  a partir de semiconductores constituye un proceso de catálisis heterogénea en donde los reactivos se encuentran en fase gaseosa y el catalizador es un sólido, en este caso el  $\text{TiO}_2$ , de manera que resulta conveniente explicar brevemente cómo se desarrolla este tipo de proceso en general. En este caso, para que el catalizador sea efectivo, uno o más de los reactivos gaseosos deben adsorberse sobre el mismo, dando lugar a un complejo superficial "sustrato-catalizador". Las etapas, de forma muy resumida, en una reacción típica de catálisis heterogénea serían las siguientes (Figura 3):

---

<sup>6</sup> T. Ibusuki, K. Takeuchi, *J Mol Catal* 88 (1994) 93-102

<sup>7</sup> K. Hashimoto, K. Wasada, M. Osaki, E. Shono, K. Adachi, N. Toukai, H. Kominami, Y. Kera, *Appl Catal B: Environ* 30 (2001) 429-36

<sup>8</sup> H. Ichura, T. Kitaoka, H. Tanaka, *Chemosphere* 51 (2003) 855-60

<sup>9</sup> S. Devahasdin, C. Fan, J.K. Li, D.H. Chen, *J Photochem Photobiol A: Chem* 156 (2003) 161-70

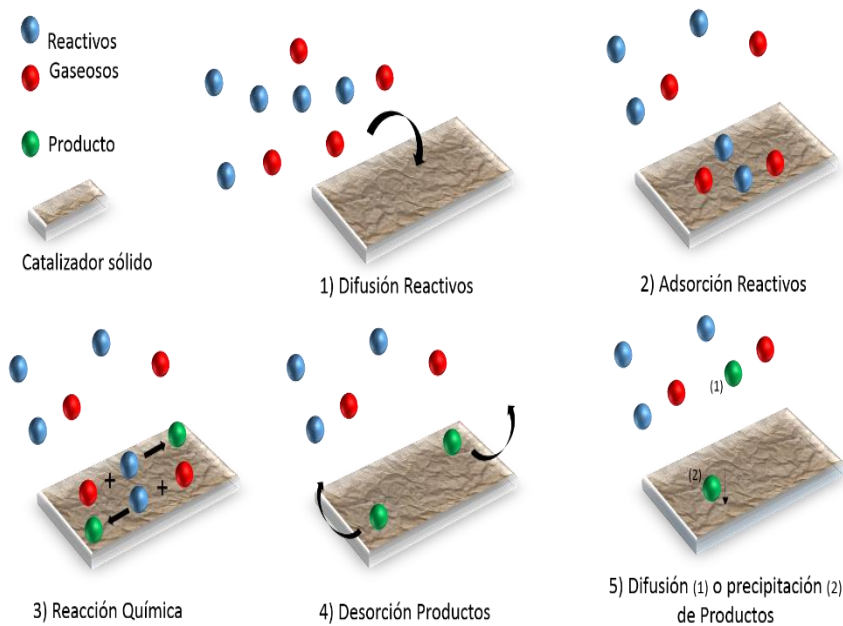
<sup>10</sup> J.S. Dalton, P.A. Janes, N.G. Jones, J.A. Nicholson, K.R. Hallam, G.C. Allen, *Environ Pollut* 120 (2002) 415-22

<sup>11</sup> B. Shelimov, N.N. Tolkachev, O.P. Tkachenko, G.N. Baeva, K.V. Klementiev, A. Y. Stakheev, V.B. Kazansky, *J Photochem A: Chem* 195 (2008) 81-8

<sup>12</sup> H. Wang, Z. Wu, W. Zhao, B. Guan, *Chemosphere* 66 (2007) 185-90



- 1) Difusión de las moléculas de reactivos gaseosos hasta la superficie del sólido.
- 2) Adsorción de al menos una de las especies reactivas sobre la superficie.
- 3) Reacción química sobre la superficie.
- 4) Desorción de los productos de la superficie.
- 5) Difusión de los productos hacia la fase fluida o precipitación en la superficie del fotocatalizador (en función de la naturaleza del producto).



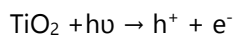
**Figura 3** Etapas de una reacción de catálisis heterogénea en donde el catalizador es sólido y los reactivos gaseosos.

En lo que respecta a la etapa 3, que es la propia de etapa de reacción en donde los reactivos se transforman en productos, ésta puede ser realizada por un solo reactivo adsorbido, dos o más reactivos adsorbidos o un reactivo adsorbido y otros reactivos en fase gaseosa. El caso de la PCO de los gases  $\text{NO}_x$  se correspondería con el segundo de los casos citados.

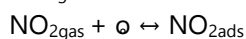
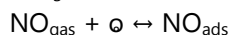
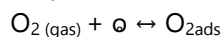
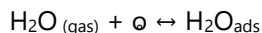
Explicadas las etapas en que tiene lugar este tipo de catálisis, y teniendo en cuenta cómo se desarrolla un proceso de PCO sobre

semiconductores, tal y como se vio en el apartado de introducción, las reacciones que comprende serían las siguientes:

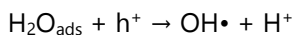
- 1) Activación del fotocatalizador



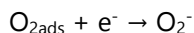
- 2) Adsorción



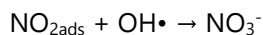
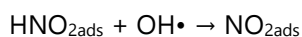
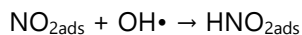
- 3) Captura de huecos electrónicos



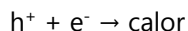
- 4) Captura de electrones



- 5) Ataque de grupos hidroxilo



- 6) Recombinación



En este esquema el símbolo ⓪ representa los centros de adsorción o centros activos del  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador. También habría que considerar la posibilidad de la coexistencia de procesos reductivos, reacciones homogéneas en fase gas entre NO y especies reactivas desorbidas de la superficie producidas fotocatalíticamente y reacciones secundarias entre compuestos nitrogenados en fase gas y/o en la superficie

del catalizador.<sup>13</sup> Por último, hay que tener en cuenta que la reacción de recombinación (reacción 6) compite con las reacciones 3 y 4, y por tanto actúa en detrimento del proceso en general.

Respecto a la cinética, en numerosos estudios se han desarrollado expresiones de velocidad para la degradación de NO, algunos de los cuales incluyen también el efecto de la concentración de NO<sub>2</sub>.<sup>7,9</sup> Dichas expresiones cinéticas, se corresponden con el modelo de *Langmuir-Hinshewood*<sup>9,12,14</sup> el cual es ampliamente utilizado para la degradación de un elevado número de contaminantes.<sup>15,16</sup> En dicho modelo se tienen en cuenta una serie de premisas:

- Toda la superficie del catalizador posee la misma actividad para la adsorción.
- La adsorción se limita a una capa molecular.
- Toda la adsorción transcurre mediante el mismo mecanismo, en un tiempo finito.
- Existe un equilibrio dinámico entre las velocidades de adsorción y desorción.

Con la aplicación de este modelo, la velocidad de reacción de degradación de NO vendría dada por la siguiente expresión:

$$r_{\text{NO}} = kK_d C_g / (1 + K_d C_g)$$

en donde  $k$  es la constante de velocidad de reacción,  $K_d$  es la constante de equilibrio de adsorción y  $C_g$  es la concentración de NO de la fase gaseosa.

Muchos investigadores han determinado el valor de  $k$  y  $K_d$  a partir de datos experimentales obtenidos en reactores a escala de laboratorio estableciendo determinadas aproximaciones o condiciones frontera para distintos tipos de sustratos sobre los que desarrollar la reacción fotocatalítica, entre los que se encuentran los materiales de construcción fotocatalíticos.<sup>9,12</sup> Esto permite obtener modelos teóricos de predicción útiles para evaluar cuál va a ser el rendimiento o la eficiencia de estos sustratos en unas condiciones dadas. Dichas condiciones incluyen aquellos factores que afectan a la PCO de los gases NO<sub>x</sub> tales como la concentración

---

<sup>13</sup> J. Balbuena, M. Cruz-Yusta, L. Sánchez, *J Nanosci Nanotechnol* 15 (2015) 6386-96

<sup>14</sup> M. Hunger, H.J.H. Brouwers, *Cem Concr Res* 40 (2010) 313-20

<sup>15</sup> Y. Dong, Z. Bai, R. Liu, T. Zhu, *Atmos Environ* 41 (2007) 3182-92

<sup>16</sup> J. Zhao, X.D. Yang, *Build Environ* 38 (2003) 645-54

inicial de NO en la fase gaseosa a descontaminar, los parámetros relacionados con el flujo o factores ambientales como la humedad relativa o la irradiancia entre otros muchos. De esta forma, para un mismo sustrato, estos modelos de predicción teóricos también nos permiten evaluar la influencia de todos los factores que afectan a la PCO de los gases NO<sub>x</sub>.

### Principales factores que influyen en el rendimiento de la PCO de NO<sub>x</sub> a partir de materiales de construcción fotocatalíticos

Además del conocimiento de los aspectos teóricos relacionados con la PCO de los gases NO<sub>x</sub>, en lo que respecta a la optimización de este proceso cuando se aplica a partir de los materiales de construcción, resulta también imprescindible conocer los factores de diversa índole que lo afectan, estudiar por qué afectan y actuar en consecuencia. En una primera aproximación, podríamos agrupar los principales factores estudiados a escala de laboratorio en los siguientes tres grandes bloques:

#### 1) Factores relacionados con la naturaleza del fotocatalizador

Como ya sabemos el fotocatalizador empleado es el TiO<sub>2</sub> y relacionado con éste influyen varios parámetros. Algunos de los más importantes son los siguientes:

- Fase Cristalina

Una gran eficiencia fotocatalítica en materiales de construcción basados en TiO<sub>2</sub> se consigue con una mezcla de las fases anatasa y rutilo debido al efecto sinérgico que se establece entre ellas. Entre anatasa y rutilo, en términos generales se conoce que la fase fotocatalíticamente más eficiente es la anatasa.<sup>17</sup> Sin embargo, en casos específicos, determinados trabajos describen un rendimiento del rutilo igual al de la anatasa o incluso mayor.<sup>18</sup> En este sentido

---

<sup>17</sup> F. Dehn, D. Bahnemann, B. Bilger, *Development of photocatalytically active coatings for concrete substrates*. In: N. Kashino, Y. Ohma editors. Proceeding of RILEM international symposium on environment-conscious materials and systems for sustainable development, Japan (2004)

<sup>18</sup> X. Domenech, *Photocatalysis for aqueous phase decontamination: is TiO<sub>2</sub> the better choice?* In: D.F. Ollis, H. Al-Ekabi, Photocatalytic purification and treatment of water and air. In: Proceedings of first international conference on TiO<sub>2</sub> photocatalytic purification and treatment of water and air (1992)

conviene seguir indagando sobre la fase rutilo, pues resulta ser la fase más económica de ambas.

- Tamaño de partícula

En general, cuanto más pequeño sea el tamaño de partícula mayor será la superficie específica y por tanto, como en cualquier proceso de catálisis heterogénea, mayor será la eficiencia fotocatalítica de degradación de gases NO<sub>x</sub>. No obstante, hay autores que indican que, en relación a los materiales de construcción fotocatalíticos, un mayor tamaño de partícula podría beneficiar en parte el proceso, ya que tamaños demasiado pequeños de fotocatalizador son fácilmente cubiertos por las partículas de cemento durante la reacción de fraguado.<sup>19</sup> Por otra parte, el tamaño de partícula del fotocatalizador también condiciona su grado de dispersión y tendencia a formar aglomerados, lo cual acaba repercutiendo también en la eficiencia fotocatalítica. Para el caso concreto de la anatasa, cuando se encuentra en el interior de una matriz de cemento, debido a las interacciones iónicas entre las especies químicas presentes en este tipo de medio con su superficie, tiende a aglomerarse. Lo destacable es que dicha tendencia es todavía mayor cuando se trata de nanopartículas que cuando se trata de micropartículas.<sup>20</sup> En el caso de las nanopartículas se forman aglomerados o estructuras secundarias más grandes que las que forman las micropartículas, pero con un tamaño de poro menor. Esto tiene como consecuencia una mayor eficiencia en la degradación de moléculas pequeñas como las de NO<sub>x</sub> por parte de los aglomerados formados por las nanopartículas, las cuales difunden sin problemas a través de sus poros y disponen de una elevada superficie específica en su interior.<sup>21</sup> En cambio no ocurre así en otro tipo de reacciones fotoquímicas que se llevan a cabo con los materiales de construcción como es la relacionada con la propiedad de auto-limpieza y degradación de moléculas orgánicas. Así, para el caso de

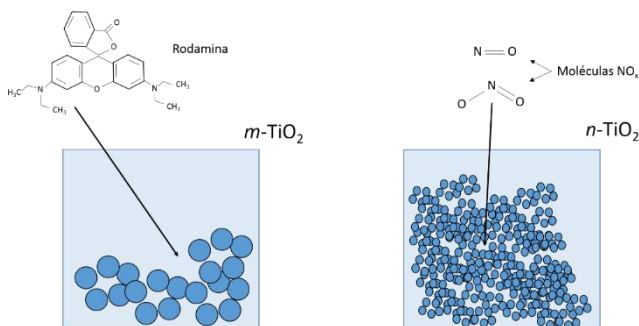
---

<sup>19</sup> C.H. Ao, S.C. Lee, *Appl Catal B: Environ* 44 (2003) 191-205

<sup>20</sup> A. Folli, I. Pouchard, A. Nonat, U. H. Jakobsen, A. M. Shepherd, D. E. Macphee, *J Am Ceram Soc*, 93 (2010) 3360-9

<sup>21</sup> G. L. Guerrini, E. Peccati, *Determination of the Degradation of Nitrogen Oxides in the Air by Inorganic Photocatalytic Materials: Continuous Flow Test Method*, UNI\_11247, Milan, 2009, pp. 1-11.

la rodamina B,<sup>22</sup> debido a su gran tamaño molecular apenas puede pasar a través de estos poros, siendo su degradación por tanto más eficiente a partir de los aglomerados de las micropartículas (Figura 4).



**Figura 4** Formación de agregados de micropartículas de  $\text{TiO}_2$  ( $m\text{-TiO}_2$ ) y de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  ( $n\text{-TiO}_2$ ).

- Cantidad de fotocatalizador

La tendencia general es que, en el rango de 0 a 10% de  $\text{TiO}_2$  respecto a la cantidad de cemento utilizado, a mayor cantidad de  $\text{TiO}_2$  mayor eficiencia de degradación de gases  $\text{NO}_x$ .<sup>23</sup> A partir de este 10% no hay una tendencia clara. No obstante, en muchos casos conviene sacrificar parte del rendimiento fotocatalítico atendiendo a criterios económicos. De esta forma, la cantidad óptima de  $\text{TiO}_2$  a utilizar es normalmente inferior al 10%.<sup>24</sup>

## 2) Factores relacionados con las características de los materiales de construcción.

En general no hay interacciones químicas significativas entre el  $\text{TiO}_2$  y los materiales de construcción tradicionales<sup>25</sup> (como por ejemplo el cemento), sin embargo, las propiedades estructurales de dichos materiales sí que pueden afectar en mayor o menor medida la degradación fotocatalítica de los gases  $\text{NO}_x$ . En este sentido, la porosidad representa un

<sup>22</sup> A. Folli, U. H. Jakobsen, G. L. Guerrini, D. E. Macphee, J Adv Oxid Technol 12 (2009) 126–33

<sup>23</sup> C.S Poon, E. Cheung, Constr Build Mater 21 (2007) 1746-53

<sup>24</sup> J.V. Staub de Melo, G. Trichês, Build Environ 49 (2012) 117-23

<sup>25</sup> M. Lackhoff, X. Prieto, N. Nestle, F. Dehn, R. Niessner, Appl Catal B: Environ 43 (2003) 205-16

factor clave. A mayor porosidad mayor degradación fotocatalítica. Esto se debe a que una mayor porosidad permite una mejor difusión de las moléculas de  $\text{NO}_x$  desde la fase gaseosa (que sería la atmósfera contaminada) hacia los centros de adsorción o centros activos del  $\text{TiO}_2$ . De esta forma, cualquier factor que afecte a la porosidad habrá de ser tenido en cuenta. Algunos de los más destacados son los siguientes:

- Naturaleza porosa de los agregados

Cuanto mayor sea la naturaleza porosa de los materiales utilizados como agregados mayor degradación.

- Relación cemento/agregados

En general, a menor contenido de cemento mayor degradación. Esto se debe a que el pequeño tamaño de partícula del cemento hace que este pueda fácilmente rellenar los huecos libres dentro de toda la estructura del material de construcción, disminuyendo de esta forma la porosidad. Sin embargo, en este sentido se debe alcanzar una situación de compromiso entre la cantidad de cemento añadido y los valores de resistencia mecánica necesarios para asegurar la viabilidad del material de construcción, y la cantidad de fotocatalizador presente.

- Tamaño de partícula de los agregados

A mayor tamaño de partícula de los agregados mayor porosidad, y por tanto mayor degradación. De nuevo, se ha de cuidar de no perjudicar las propiedades mecánicas.

- Tiempo de curado

La degradación de gases  $\text{NO}_x$  disminuye con el tiempo de curado. Esto se debe a que con el tiempo de curado se reduce la porosidad del material como resultado de los procesos de hidratación y carbonatación.<sup>26</sup> Por tanto se ha de conocer la eficiencia final del material para el proceso de- $\text{NO}_x$  una vez curado definitivamente.

---

<sup>26</sup> R.M. Espinosa, L. Frank, Cem Concr Res 36 (2006) 1969-84

Por otra parte, al margen de todos aquellos factores que afectan a la porosidad, existen también otros factores relacionados con las propiedades de los materiales de construcción que pueden afectar al proceso de degradación, como por ejemplo el color de los materiales utilizados como agregados. En un estudio realizado con materiales reciclados utilizados como agregados en materiales de construcción fotocatalíticos a base de cemento con  $\text{TiO}_2$ , los investigadores observaron que aquellos que presentaban coloraciones más claras conseguían mejores porcentajes de degradación de gases  $\text{NO}_x$ .<sup>27</sup> Esto se debe a que, gracias al color que presentaban estos materiales, transmitían mejor la luz UV, de manera que una parte de la radiación penetraba más profundo sobre su superficie alcanzando partículas de  $\text{TiO}_2$  a las cuales no llega de forma directa la radiación, y que por tanto eran activadas, no ocurriendo dicho fenómeno cuando como agregados se utilizaban arenas naturales cuya coloración marrón absorbe prácticamente toda la radiación sin apenas transmitir nada.<sup>28</sup>

### 3) Factores relacionados con las condiciones ambientales

Tres son los factores relacionados con las condiciones ambientales que, a escala de laboratorio, principalmente han sido estudiados y de los cuales se ha comprobado que tienen influencia en la degradación fotocatalítica de los gases  $\text{NO}_x$  a partir de los materiales de construcción:

- Humedad

En términos generales, conforme aumenta la humedad disminuye la degradación. Las moléculas de agua en estado gaseoso son adsorbidas en los centros activos del  $\text{TiO}_2$ , de forma que disminuye el número de dichos centros disponibles para adsorber moléculas de gases  $\text{NO}_x$ ,<sup>9,29</sup> es decir, que las moléculas de agua y las moléculas de  $\text{NO}_x$  compiten entre sí. No obstante, no hay que olvidar que un

---

<sup>27</sup> J. Chen, C-S. Poon, *J Environ Manage* 90 (2009) 3436-42

<sup>28</sup> H.G. Pfaender, *Schott Guide to Glass*. Editorial Chapman & Hall (1996)

<sup>29</sup> A. Beeldens, *Air purification by road materials: results of the test Project in Antwerp*, in: P. Baglioni, L. Cassar (Eds.), *Proceedings international RILEM symposium on photocatalysis, environment and construction materials-TDP 2007*, RILEM publications, Bagneux, 2007, pp. 187-9



cierto nivel de humedad es absolutamente necesario ya que las moléculas de agua actúan como precursoras de las especies ROS.<sup>30</sup>

- Intensidad de luz UV

Siempre y cuando la longitud de onda,  $\lambda$ , de la luz incidente sobre la superficie del TiO<sub>2</sub> este comprendida en el rango de 315-400 nm (es decir el rango de luz UV), a mayor intensidad de luz, más centros activos serán activados y aumentará la degradación.<sup>31</sup> Sin embargo, este aumento no resulta ilimitado, y a ciertos niveles de irradiancia comienza a favorecerse la recombinación  $e^-/h^+$  de manera que la degradación disminuye. Existe por tanto un rango de intensidad de luz en el cual el aumento de la degradación es lineal con el aumento de dicha intensidad. Este rango suele llegar hasta los 25 W·m<sup>-2</sup> más o menos.<sup>24</sup> La utilización óptima de la energía de la luz corresponde al dominio dentro del cual se mantiene esta relación de linealidad.

- Velocidad de flujo

Una elevada velocidad de flujo de la masa de fase gaseosa que contiene las moléculas de NO<sub>x</sub> en contacto con la superficie de los materiales de construcción fotocatalíticos disminuye la degradación fotocatalítica.<sup>12,19,32</sup> Esto indica que se necesita de un cierto tiempo de residencia de las moléculas de NO<sub>x</sub> para que se lleve a cabo su degradación. Sin embargo, al aumentar la velocidad de flujo, para un intervalo de tiempo dado, el volumen total de gases NO<sub>x</sub> que pasa a través de la superficie es mayor y la cantidad total neta de gases degradada aumenta. Dado que este aumento no es lineal, existe un valor de velocidad de flujo óptimo en donde la degradación es máxima.<sup>24</sup>

---

<sup>30</sup> Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers, Appl Catal B Environ 92 (2009) 454-61

<sup>31</sup> J.M. Herrman, L. Péruchon, E. Puzenat, C. Guillard, *Photocatalysis: from fundamentals to self-cleaning glass applications*, in: P. Baglioni, L. Cassar (Eds.), Proceedings international RILEM symposium on photocatalysis, environment and construction materials-TDP 2007, RILEM publications, Bagnex, 2007, pp. 41-8

<sup>32</sup> A. Beeldens, *Air Purification by pavements blocks: Final results of the Research at the BRRC*. Ljubljana. Belgium: Transport Research Arena Europe (2008)

Por otra parte, en cuanto a proyectos llevados a cabo a escala real, en general se suele estudiar la influencia de más parámetros relacionados con las condiciones ambientales. Por ejemplo en Holanda se ha desarrollado un protocolo de medida en este tipo de proyectos que incluye el estudio de la influencia de parámetros adicionales a los ya mencionados como por ejemplo temperatura, dirección del viento, intensidad de la luz tanto UV como visible, presión del aire, volumen de tráfico o concentración de ozono.<sup>33</sup> La idea fue desarrollar este protocolo mientras se estaba llevando a cabo un proyecto piloto consistente en el recubrimiento con materiales de construcción fotocatalíticos de una calle de 170 x 5.5 m<sup>2</sup> en la ciudad holandesa de Hengelo (Figura 5).<sup>34</sup> Por otro lado, en relación al estudio de estos parámetros exclusivamente medidos en condiciones reales, según las conclusiones obtenidas en otro trabajo diferente llevado a cabo en la ciudad de Roma (Italia) consistente en el recubrimiento de las paredes interiores de un túnel sometido diariamente a elevados niveles de tráfico con pinturas fotocatalíticas (Figura 6), el volumen de tráfico resultó ser un factor muy influyente.<sup>35</sup>



**Figura 5** Calle Castorweg en Hengelo (Holanda). Antes de ser repavimentada con materiales de construcción fotocatalíticos (a) y después (b).

---

<sup>33</sup> M. Hunger, G. Hüsken, H.J.H Brouwers, Cem Concr Res 40 (2010)313-20

<sup>34</sup> M.M. Ballari, H.J.H. Brouwers, J Hazard Mater 254-5 (2013) 406-14

<sup>35</sup> G.L. Guerrini, Constr Build Mater 27 (2012) 165-75



**Figura 6** Operaciones de pintado con pintura fotocatalítica del túnel Umberto I en Roma (Italia).

En este capítulo del trabajo de investigación que se presenta, se aborda el estudio de la formulación un mortero de construcción fotocatalítico al objeto de transferir los resultados para la preparación de un material de-NO<sub>x</sub> comercial. Según el estado del arte mencionado en este apartado, se investigó sobre los factores que permiten obtener un material de construcción con la mayor eficacia fotocatalítica posible y el menor coste de inversión. Por vez primera se presenta un estudio en el que se demuestra que un control preciso de la microestructura del mortero permite optimizar no sólo sus propiedades mecánicas, sino también las fotocatalíticas. Esto permite optimizar la cantidad de materias primas a utilizar en la formulación de estos materiales, y por tanto mejorar a la baja su precio comercial. Los resultados obtenidos fueron publicados en las revistas más importantes del área de investigación.





## 4.1. Controlling microstructure in cement based mortars by adjusting the particle size distribuion of the raw materials

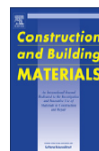
Construction and Building Materials 41 (2013) 139–145



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Construction and Building Materials

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/conbuildmat](http://www.elsevier.com/locate/conbuildmat)



### Controlling microstructure in cement based mortars by adjusting the particle size distribution of the raw materials

R. Sugañez<sup>a</sup>, J.I. Álvarez<sup>b</sup>, M. Cruz-Yusta<sup>a</sup>, I. Mármol<sup>c</sup>, J. Morales<sup>a</sup>, L. Sánchez<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, 14071 Córdoba, Spain

<sup>b</sup>Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Navarra, C/Irunlarrea s/n, 31080 Pamplona (Navarra), Spain

<sup>c</sup>Grupo Puma S.L., Avda. Agrupación Córdoba no. 17, Córdoba, Spain

#### HIGHLIGHTS

- ▶ We prepare cement based mortars with variable amounts of dolomite and CaCO<sub>3</sub> sands.
- ▶ The PSD curves for the overall mixed raw materials were obtained.
- ▶ The PSD curves served for anticipating the microstructure and mechanical properties.
- ▶ Manufacturers can use PSD curves as key tool in the preparation of specific mortars.

#### ARTICLE INFO

##### Article history:

Received 4 May 2012

Received in revised form 30 September 2012

2012

Accepted 21 November 2012

**Abstract**

Dry mortars consisting of Portland BL I 52.5 R cement (14%), dolomite and CaCO<sub>3</sub> sands (85,8%) and organic additives (0.2%) were studied. Three types of dolomite sands with mean grain size >1.0 mm, 0.0–1.0 mm and 0.0–0.5 mm range were used. The mortars were prepared from variable amounts of each raw material (dolomite and CaCO<sub>3</sub> sands) and in variable W/C ratios. The particle size distribution curves for the overall mixed raw materials were used for anticipating the microstructure and mechanical properties of cement based mortars.

**Keywords:**

Cement, Microstructure, Mortar, Particle Size Distribution

#### 4.1.1. Introduction

Cement based mortars consist mainly of two phases, namely: aggregate (or sand) particles and cement paste. Aggregates are used in different particle sizes, the finest ones having a filler (particle size) effect; i.e. causing small particles to arrange in such a way as to fill voids and increase the compressive strength in the absence of a chemical reaction.<sup>1,3</sup> Cement is usually accompanied by other binding agents such as lime or a pozzolanic material (e.g. fly ash, slug ash, etc). The particle size distribution of the raw materials used in cement based mortars influence some intrinsic properties including compaction, porosity, permeability and strength.<sup>4</sup>

Some studies have examined the relationship between particle size distribution (PSD) in the raw materials and various physico-chemico-mechanical properties of cement based mortars. However, all have focused on a single, specific component of the mortar formulation. Thus, many have examined the influence of cement PSD on hydration kinetics and hardened paste strength<sup>5-10</sup> or its effect in admixtures (slag and fly ash) on their properties.<sup>11-20</sup>

---

<sup>1</sup> R.J. Detwiler, P.K. Metha, *ACI Mater J* 86 (1986) 609-14

<sup>2</sup> A. Goldman, A. Bentur, *Cem Concr Res* 23 (1993) 962-72

<sup>3</sup> G.C. Isaia, A.L.G. Gastaldini, R. Morases, *Cem Concr Compos* 25 (2003) 69-76

<sup>4</sup> D.D. Cortes, H.K. Kim, A.M. Palomino, J.C. Santamarina, *Cem Concr Res* 38 (2008) 1142-47

<sup>5</sup> C. Tasdemir, M.A. Tasdemir, F.D. Lydon, B.I.G. Barr, *Cem Concr Res* 26 (1996) 63-8

<sup>6</sup> N.Y. Mostafa, S.A.A. El-Hemaly, P.W. Brown, *Cem Concr Res* 30 (2001) 905-11

<sup>7</sup> L. Dongxu, S. Jinlin, C. Yimin, C. Lin, W. Xuequan, *Cem Concr Res* 30 (2000) 1381-7

<sup>8</sup> J.L. Gallias, R. Kara-Ali, J.P. Bigas, *Cem Concr Res* 30 (2000) 1543-9

<sup>9</sup> L. Jianyong, Y. Yan, *Concrete* 12 (1997) 12-22

<sup>10</sup> G. Frigione, S. Marra, *Cem Concr Res* 6 (1976) 113-28

<sup>11</sup> Y. Zhang, X. Zhang, *Cem Concr Compos* 29 (2007) 498-504

<sup>12</sup> P. Chindaprasit, C. Jaturapitakkul, T. Sinsiri, *Cem Concr Compos* 25 (2005) 425-28

<sup>13</sup> C. Jaturapitakkul, J. Tangpagasit, K. Kiattikomol, *Constr Build Mater* 25 (2011) 4287-93

<sup>14</sup> Y. Li, Y-M. Chen, J-X. Wei, X-Y. He, H-T. Tao, W-S. Zhang, *Cem Concr Res* 36 (2006) 1740-43

<sup>15</sup> G. Lia, X. Wub, *Cem Concr Res* 35 (2005) 1128-34

<sup>16</sup> T.T. Olorunsogo, *Cem Concr Res* 28 (1998) 907-19

<sup>17</sup> M. Frías, M.I. Sánchez de Rojas, *Cem Concr Res* 27 (1997) 619-28

<sup>18</sup> D.L. Bentz, A.S. Hansen, J.M. Guynn, *Cem Concr Compos* 33 (2011) 824-31

<sup>19</sup> T. Zhang, Q. Yu, J. Wei, P. Zhang, P. Chen, *Powder Technol* 214 (2011) 259-68

<sup>20</sup> T. Zhang, Q. Yu, J. Wei, P. Zhang, *Cem Concr Compos* 33 (2011) 543-68



The influence of particle size and shape in specific aggregates on the properties of hardened mortar has also been studied.<sup>21,22</sup> To our knowledge, however none of the previous studies has dealt with the influence of the PSD of overall raw materials on the microstructure of hardened cement based mortar. Such influence is of a high interest since the internal microstructure of cement based mortar is a function of its porosity and pore size distribution (a result of voids between sand grains and those intrinsically present in cementitious products). Thus, a change in the size of sand grains (the major component by weight and volume) must have a dramatic effect on mortar microstructure.

The internal microstructure of hardened mortar is known to affect its mechanical properties and, other interesting characteristics. Thus permeability, which governs the penetration of aggressive or reactive agents (sulphates, chlorides, moisture, CO<sub>2</sub>, inorganic and organic acids) into mortar, is dependent on porosity<sup>23</sup> as well as on tortuosity, specific surface area, pore size distribution and connectivity of pores.<sup>24</sup> Mortar microstructure also affects the hydration of cementitious materials, which is a function of adsorption, permeability and diffusivity related properties. The new advanced mortars currently in development require examining the influence of microstructure on their new functionalities. For example, the action of self-cleaning and self-depolluting mortars is based on the interaction of photocatalytic materials present on the mortar surface with inorganic/organic pollutants most of them present in the gas phase.<sup>25,26</sup> Because this interaction occurs partly in the pores, the ability of develop a specific microstructure can be of help towards designing advanced mortars.

In this work, we study the variation of internal microstructure in hardened cement based mortars with the PSD of the raw materials. To this end, we used laser diffraction (an accurate tool for measuring particle size) in combination with porosity and mechanical strength measurements, and employed the resulting PSD curves to identify the specific internal microstructure of each mortar. Modulating microstructure via PSD curves

---

<sup>21</sup> J. Lanás, J.L. Pérez Bernal, M.A. Bello, J.I. Alvarez Galindo, *Cem Concr Res* 34 (2004) 2191-201

<sup>22</sup> P. Ballester, I. Mármol, J. Morales, L. Sánchez, *Cem Concr Res* 37 (2007) 559-64

<sup>23</sup> A.A. Hamami, Ph. Turcry, A. Ait-Mokhart, 42 (2012) 490-8

<sup>24</sup> Z. Lafhaj, M. Goueygou, A. Djerbi, M. Kaczmarek, *Cem Concr Res* 36 (2006) 625-33

<sup>25</sup> C.S. Poon, E. Cheung, *Constr Build Mater* 21 (2007) 1746-53

<sup>26</sup> J. Chen, C.S. Poon, *Build Environ* 44 (2009) 1899-906

allowed the compressive strength of the mortar to be increased without altering the pristine raw materials.

## 4.1.2. Experimental

### Sample preparation

Plastering cement based mortars produced by Grupo Puma S.L. were used for testing. Mortar specimens were prepared by using cement, calcite as a filler, dolomite and organic additives. Portland BL I 52.5 R cement with a mean particle size in the 1-70  $\mu\text{m}$  range was used in a 14 wt% proportion, and the additives (cellulose ether and hydrophobic agent) at 0.2 wt%. The  $\text{CaCO}_3$  filler had a mean particle size of the 1–200  $\mu\text{m}$ . Three types of dolomitic sand of mean grain size > 1.0 mm, 0.0-1.0 mm and 0.0-0.5 mm were used. Table 1 list the mix proportions of mortar and the amounts of aggregate used. The particle size distribution (PSD) curves for the overall mixed raw materials were determined with a laser analyzer (Mastersizer 2000 LF, Malvern, UK).

**Table 1** Mortar formulation (wt%).

Component	Mortar					
	A	B	C	D	E	F
Dolomite 1 mm	-	10.3	50.8	-	25	-
Dolomite 0/1 mm	75.8	75.5	-	-	50.8	30
Dolomite 0/0.5 mm	-	-	25	60	-	30
$\text{CaCO}_3$ (filler) <sup>a</sup>	10	-	10	25.8	10	25.8
Cement BL I 52.5 N	14	14	14	14	14	14
Cellulose ether	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Hydrophobic agent	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15

<sup>a</sup> Bulk density [UNE-EN 1097-3]: 0.88  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

Two different sets of samples were prepared by varying the water/cement ratio (Table 2). In one, labelled WCS, the water/cement ratio was set at 1.2. In the other, labelled WCA, the water/cement ratio was

adjusted to obtain a normal consistency<sup>27</sup> and acceptable workability as measured in the flow table test.<sup>28</sup> The mortar specimens were cast in 40x40x160 mm molds, using a cement/sand ratio of 1:6. After 48 hours, the specimens were demolded and cured at 20°C at 65 ± 5% relative humidity (RH). The compressive strength of each sample was measured at 28, 90 and 150 days of curing. All measurements were made in triplicate in order to ensure reliability in the results of the mechanical tests. Wet density was determined following UNE-EN-1015-6 standard.<sup>29</sup>

### Test procedures

Physical, chemical and mechanical changes were analyzed by using various techniques. For measurements, after each period of curing, the hydration reaction was arrested by soaking the sample specimen in acetone during 15 minutes in ultrasound bath (60 Hz).<sup>30</sup> Subsequently, the samples were placed in a desiccator connected to a vacuum pump in order to remove solvent and moisture and prevent hydration until weight constancy was reached. After each period of curing, porosity and pore size distributions were determined by mercury intrusion porosimetry (MIP) on a Micromeritics AutoPore IV 9500 instrument operating at 0.0015-207 MPa. Nitrogen adsorption isotherms were obtained at 77.40 K on an ASAP2020 instrument, also from Micromeritics. Samples were degassed at 105°C for 3 h. Specific surface areas were calculated from N<sub>2</sub> sorption isotherms, using the multipoint BET method. The apparent density was determined following UNE-EN-1015-10 standard.<sup>31</sup> Compressive strength tests were performed according to a standardized test<sup>32</sup> after 28, 90 and 150 days of curing. Thermogravimetric analysis (TGA) were done with a Setaram thermobalance (Setsys Evolution 16/18); samples were heated from 25 to 900°C at a rate of 5°C·min<sup>-1</sup> under ambient conditions, the final temperature being held for 1 h.

---

<sup>27</sup> UNE-EN 1015-3, European Committee for Standardization (2000)

<sup>28</sup> UNE-EN 1015-2, European Committee for Standardization (1999)

<sup>29</sup> UNE-EN 1015-6, European Committee for Standardization (1999)

<sup>30</sup> J. Zhang, G.W. Scherer, *Cem Concr Res* 41 (2011) 1024-36

<sup>31</sup> UNE-EN 1015-10, European Committee for Standardization (1999)

<sup>32</sup> UNE-EN 1015-11, European Committee for Standardization (1999)

**Table 2** Water/cement ratio and consistency of the different mortar samples studied.

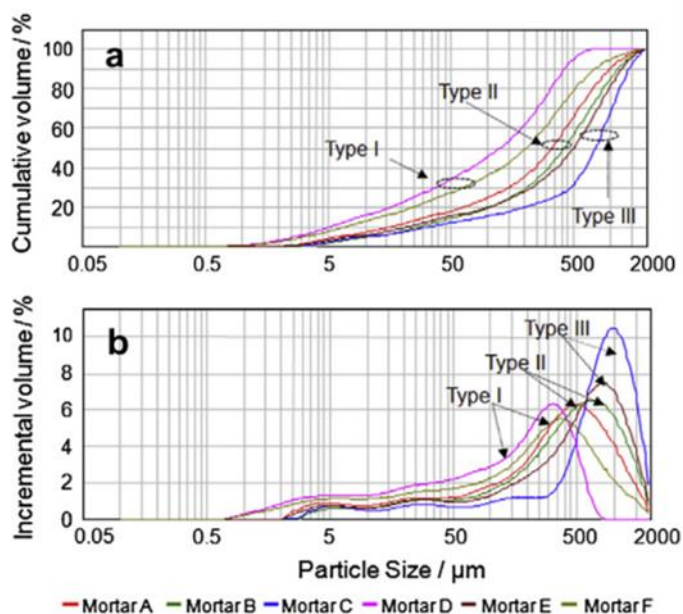
Sample	Mortar	Water/cement ratio	Consistency / mm
A-WCS	A	1.20	190
B-WCS	B	1.20	200
C-WCS	C	1.20	> 230
D-WCS	D	1.20	157
E-WCS	E	1.20	222
F-WCS	F	1.20	195
A-WCA	A	1.14 <sup>a</sup>	182
B-WCA	B	1.12 <sup>a</sup>	180
C-WCA	C	1.00 <sup>a</sup>	185
D-WCA	D	1.24 <sup>a</sup>	181
E-WCA	E	1.00 <sup>a</sup>	182
F-WCA	F	1.13 <sup>a</sup>	185

<sup>a</sup> Water/cement ratio adjusted to a consistency of  $175 \pm 10$  mm

### 4.1.3. Results and discussions

#### Particle size distribution and mechanical strength

As can be seen from Figure 1a, different PSD cumulative volume curves were obtained for the mixed raw materials corresponding to the six mortar formulations.



**Figure 1** Particle size distribution of dry mortars A-E.

The PSD distinctive characteristic could be discerned from the incremental volume curves (Figure 1b). Thus, several weak, ill-defined peaks in the region of lower particle size, and a broad, strong peak in the high particle size region are observed. The weak peaks at ca. 4, 25 and 150  $\mu\text{m}$  were previously ascribed to the presence of cement and filler components.<sup>33,34</sup> The strong peak appeared at a particle size above 300  $\mu\text{m}$  and was ascribed to the dolomitic sands used in the mortar formulation

<sup>33</sup> M. Cruz-Yusta, I. Mármol, J. Morales, L.Sánchez, Environ Sci Technol 45 (2011) 6991-6

<sup>34</sup> I.Mármol, Ph.D. thesis, Universidad de Córdoba-Spain (2010)

(Table 1). Thus, from cumulative and incremental volume curves, three types of curves were obtained depending on the particular type of sand used, namely Type I for the samples with the highest content in filler (which resulted in the largest volume fraction at 4, 25 and 150  $\mu\text{m}$ ) and dolomitic sand with the smallest grain size, which exhibited a strong peak at ca. 350  $\mu\text{m}$  (mortars D and F); Type II for the samples with the highest content in dolomitic sand of medium grain size (mortars A and B) and strong peak at ca. 600  $\mu\text{m}$ ; and Type III for the samples with the highest content in dolomitic sand with the largest grain size and exhibiting a strong peak at ca. 900  $\mu\text{m}$  (mortars C and E).

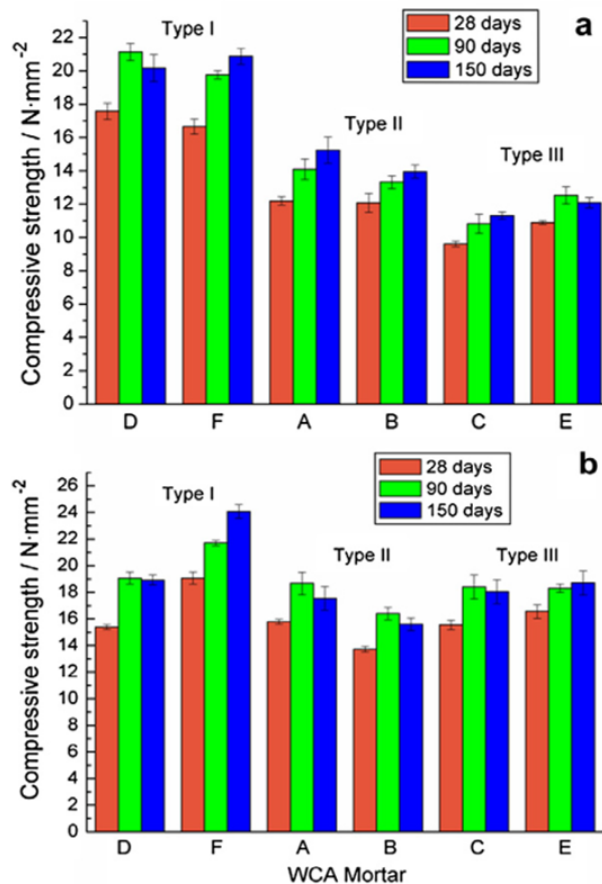
An initial study was carried out to examine the influence of PSD on the mechanical properties of the mortars (particularly, compressive strength). Since the water content of the mixture was known to influence on the final microstructure of the setting mortar,<sup>35</sup> two groups of samples in different W/C ratios were prepared, (see Table 2). One group (WCS) was prepared in a constant W/C ratio of 1.2, in order to ensure constant water content. Because workability is a much demanded property of mortar and a critical characteristic for its applicability, the other group (WCA) was prepared with the W/C ratio needed to obtain a normal consistency in order to fulfil one of the main requirements of masons.

Figure 2 shows the compressive strength of each sample at different curing times. As expected, strength values increased with curing as a result of increasing hydration of the mortar and consequent formation of hydrated calcium silicates (commonly CSH phases). The WCS samples exhibited a direct relationship between PSD type curve and compressive strength (Figure 2a). A comparison with Figure 1 revealed the following correlation: compressive strength decreased as particle size increased (Type I > Type II > Type III). This relationship held throughout curing, which indicates that microstructure was a consequence of a pristine arrangement in the raw materials. Thus, appropriate arrangement between the filler and the smallest dolomitic grains led to a more compact material and hence to the high compressive strength of the Type I mortars. However, the mechanical strength of the WCA samples was influenced not only by their PSD, but also by the amount of water used in their preparation (Figure 2b). On this cases, the paste preparation procedure provided stronger mortars (particularly those made from coarse grains), their strength, however, levelled off after

---

<sup>35</sup> T.Rougelot, F. Skoczylas, N. Burlion, N. Water, *Cem Concr Res* 39 (2009) 36-44

long curing. Although the actual role of PSD under these conditions is unclear, an effect on the final microstructure cannot be completely discarded. Thus, the compressive strength of sample F-WCA was 33% higher than the average for the other WCA samples. In both sets of samples (WCF and WCA), F was the strongest; this suggests that a shift to a lower particle size in the fourth maximum together with an appropriate distribution of the sands (dolomite and filler, Table 1) is a good choice toward improving the compressive strength of mortars. Conversely, compressive strength was greater in Type I than in Type II WCA samples on identical W/C ratios (e.g. B-WCA and F-WCA).



**Figure 2** Compressive strength for mortars with (a) a set W/C ratio and (b) an adjusted W/C ratio after 28, 90 and 150 days of curing.



## Microstructure

In order to shed some light on the influence of PSD on internal microstructure, the density porosity, thermal behavior and surface area of cured mortars with markedly different PSD profiles were studied (Figure 1a). The results for mortars D (Type I), A (Type II) and C (Type III) are discussed here, considering as negligible the potential influence of cellulose ether in the differences observed on microstructure owing to its presence in low amount (0.05 wt%) that also was kept constant for all the specimens.<sup>36</sup> From Table 3, it is observed that density values of WCS samples follows again the Type I > Type II > Type III relationship above commented, indicating the influence of PSD on this physical property. For WCA samples the density values levelled off by consequence of the differences in PSD and water/cement ratio used for their preparation. As noted earlier, porosity affects the strength of cement-based mortars.<sup>37-39</sup> However, from the overall porosity of the samples (Table 3) a direct correlation with the compressive strength values could not be found. In this line, the differences observed in compressive strength could be ascribed to the characteristic internal pore structure of each mortar rather than to an overall porosity value.

Pore structure is a useful property with a view to relating changes in microstructure to curing time and mechanical properties. Figure 3 shows the variation of the incremental pore volume as a function of pore diameter in 28, 90 and 150 days cured mortars (samples WCS and WCA, respectively). The calculated pore diameters were consistent with reported values for similar mortars.<sup>35-40</sup> The small amount of cement present in the samples is in good agreement with the low proportion of pores smaller than 80 nm in diameter (usually gel and capillary pores of CSH structure).<sup>40,41</sup> In the WCS samples, with W/C ratio of 1.2, pore diameter was closely related to the type of PSD curves. Thus the main pore diameter, for Types I, II and III, was 0.4, 1.0 and 1.8  $\mu\text{m}$ , consistent with the relationship between the measured strength values: the lowest the mean pore diameter was, the highest was the compressive strength. Therefore, the internal pore structure results of high importance in samples with close porosity. The pore size distribution

---

<sup>36</sup> J. Pourchez, B. Ruot, J. Debayle, E. Pourchez, P. Grosseau, *Cem Concr Res* 40 (2010) 242-52

<sup>37</sup> J. Lanás, J.I. Alvarez, *Cem Concr Res* 33 (2003) 1867-76

<sup>38</sup> M.J. Mosquera, D. Benítez, S.H. Perry, *Cem Concr Res* 32 (2002) 1883-8

<sup>39</sup> C.S. Poon, Y.L. Wong, L. Lam, *Constr Build Mater* 11 (1997) 383-93

<sup>40</sup> P. Ballester, A. Hidalgo, I. Marmol, J. Morales, L. Sánchez, *Cem Concr Res* 39 (2009) 573-9

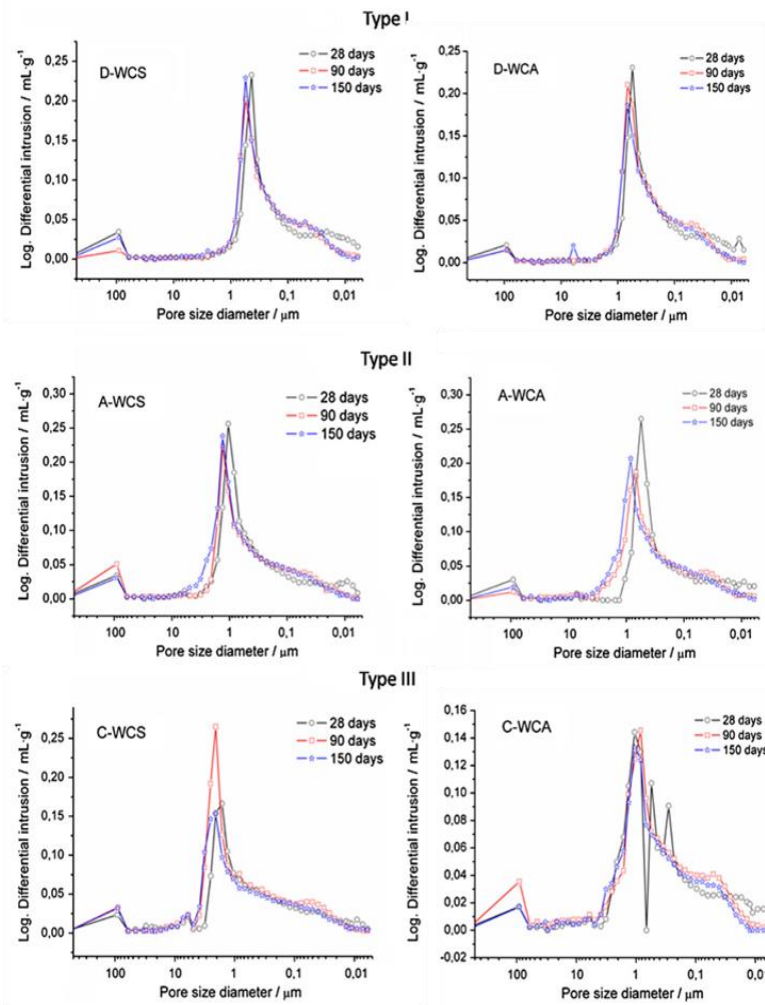
<sup>41</sup> K.L. Scrivener, *Cem Concr Res* 22 (1999) 1224-6

changed little with the curing time, which indicates that the main characteristics of the internal microstructure formed early during setting. The main peak shifted to a higher size and the fraction of smaller pores increased by effect of medium sized pores being closed by hydration products. The WCA samples exhibited a lower mean pore diameter as a result of their lower, adjusted W/C ratio. This is consistent with the increased compressive strength of the WCA mortars relative to the WCS samples (Figure 2). The opposite was observed in sample D (the W/C ratio increased from 1.2 to 1.24 in sample D-WCS and D-WCA, respectively). Although the differences in main pore size distribution and compressive strength (Figure 2b) were small, it should be noted that: (i) a Type I PSD seemingly increases the strength of WCA mortars and (ii) the pore structure can be adjusted over the range  $< 1$  to  $< 5 \mu\text{m}$ .

**Table 3** Density and porosity values of the different mortar samples studied.

Sample	Type	Water/cement ratio	Wet density / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Apparent density / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Porosity / %
D-WCS	I	1.20	2.04	1.91	31.1
A-WCS	II	1.20	1.90	1.86	35.5
C-WCS	III	1.20	1.86	1.81	30.9
D-WCA	I	1.24	1.96	1.90	27.8
A-WCA	II	1.14	1.95	1.88	32.1
C-WCA	III	1.00	1.98	1.89	26.4

<sup>a</sup> Apparent density and porosity values correspond to 150 days cured samples



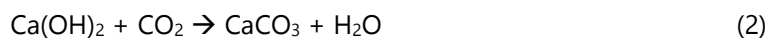
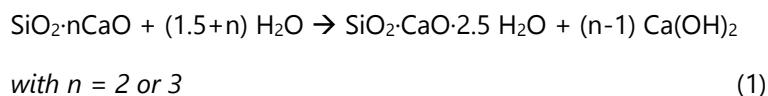
**Figure 3** Pore size distribution of mortars A, C and D, with a set W/C ratio (WCF) and adjusted W/C ratio (WCA), after 28, 90 and 150 days of curing.

Thermal analysis tests were conducted with the aim of obtaining a better understanding of the setting process and its relationship to microstructure. To this end, the weight loss was evaluated as a function of temperature in 28 and 150 day-cured mortars. The TGA curves exhibited four stages result (not shown) corresponding to (i) a weight loss due to adsorbed water (25–125°C);<sup>42</sup> (ii) the loss of chemically bound water (125–430°C);<sup>43</sup> (iii)

<sup>42</sup> G. Biscontin, M.P. Birelli, E. Zendri, *J Cult Herit* 2 (2002) 31-7

<sup>43</sup> J. Lanas, J.I. Alvarez, *Thermochim Acta* 423 (2004) 1-12

a weight loss associated to dehydroxylation of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ( $430\text{--}490^\circ\text{C}$ );<sup>44</sup> and (iv) the loss of  $\text{CO}_2$  through carbonate decomposition ( $> 600^\circ\text{C}$ ).<sup>45</sup> Comparing the weight losses at the three last stages in mortars cured for variable lengths of time can help clarify the effect of microstructure on the setting process.<sup>22</sup> In this work, we assessed the second weight loss stage, corresponding to the release of water from hydrated cementitious phases (CSH mainly). Examining stages (iii) and (iv) in order to assess the development of the setting and hardening processes was ruled out. In fact, although the amount of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  formed during setting and hardening could be calculated from stage (iii), this phase disappears as carbonation proceeds in accordance with the following general reactions:



Reaction (2) must be favoured in these mortars by virtue of their high porosity. Although the carbonate content of the mortar could be determined from stage (iv), it would have been difficult to discriminate between carbonate coming from reaction (2) and that contained in the raw material (dolomite and limestone filler), which accounted for more than 86% of the mortar composition. Therefore, the thermal analysis was aimed at studying the dehydration of CSH phases over the range  $125\text{--}430^\circ\text{C}$ .<sup>30-46</sup> Because the W/C ratio in all WCS mortars was identical, the variation of weight loss was directly associated to differences in microstructure (Figure 4a). Weight losses increased with curing time in all mortars, which is suggestive of continuous hydration of CS phases this behaviour is attributed to the C2S hydration.<sup>47</sup> This result is quite consistent with the observed trends in compressive strength and pore size distribution (Figures 2a and 3). However, there was no clear-cut relationship between these data and the PSD curves. The weight loss in Type II mortar was greater than that in Type I mortar by effect of the former having larger pores and hence of easier access of water molecules to

<sup>44</sup> J. Adams, D. Dollimore, D.L. Griffiths, *Thermochim Acta* 324 (1998) 67-76

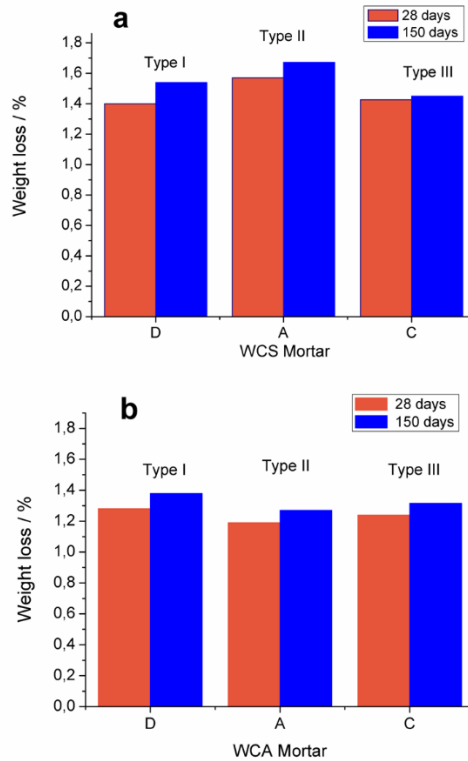
<sup>45</sup> S. Bruni, F. Cariati, P. Fermo, A. Pozzi, L. Toniolo, *Thermochim* 321 (1998) 161-5

<sup>46</sup> P. Mounaga, A. Khelidj, A. Loukili, V. Baroghel-Bouny, *Cem Concr Res* 34 (2004) 255-65

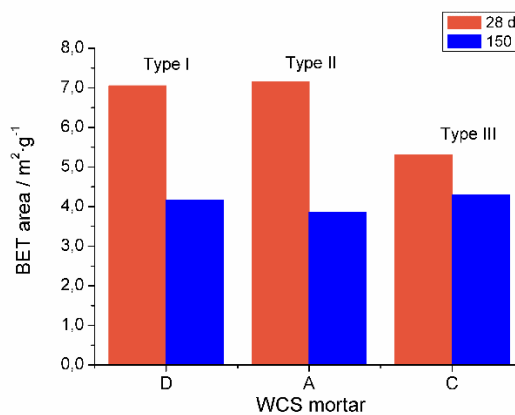
<sup>47</sup> M.D. Andersen, H.J. Jakobsen, J. Skibsted, *Cem Concr Res* 34 (2004) 857-68

cement. Unexpectedly, however, the smallest weight loss was that in Type III mortar, which was that with the largest pore size. In order to shed some light on this result, we obtained nitrogen adsorption isotherms.<sup>48,49</sup> Figure 5 shows the BET areas measured after 28 and 150 days of curing. With nitrogen as adsorbate, the molecules were adsorbed only at the surface, so the BET values obtained reflected the true surface area of the material.<sup>50</sup> Specifically Type III mortar had the lowest BET area. This confirms that Type III mortars contain smaller amounts of small capillary and gel pores, which are formed in the CSH phases, as a result of the lower degree of hydration of their anhydrous cement grains. Moreover, as setting progresses hydration products close pores and reduce the BET area as a result. At 150 days of curing, the decrease in BET area was appreciable and greater in Type II mortar than in Type I mortar, consistent with the measured weight loss. However, the setting reaction progresses little in Type III mortar. Since Type III mortars clearly contained the greatest amounts of large capillary pores (between 1 and 10  $\mu\text{m}$ ), mixing water in them evaporate easily, thus reducing the amount of water available for cement hydration. The presence of large capillary pores can be ascribed to a poor arrangement of the raw materials in this type of mortar as the chief result of the presence of very large amounts of the largest dolomitic aggregate particles. PSD curves are therefore useful for the intended purpose, in fact, the curves for Type III mortars, which have the fourth maximum at the largest particle size, are suggestive of reduced compaction larger pores and a lower compressive strength.

No relationship between PSD, microstructure and thermal weight loss was apparent in the WCA mortars, probably because each mortar was prepared at a different W/C ratio. The difference in the content in mixing water also altered the kinetics and extent of the hydration reaction, thereby making the interpretation of the weight loss and BET results difficult. However, it should be noted that the weight loss in WCA samples was smaller than that in WCS samples (Figure 4). Therefore, the degree of hydration of cement grains was reduced by the lack of mixing water resulting from the low W/C ratio used – by exception, mortar D was prepared in a W/C ratio of 1.24 and hence higher than the 1.20 used in the WCS mortars–.



**Figure 4** Weight loss over the 125-430°C temperature range as measured from the thermogravimetric analysis on mortars A, C and D (with (a) a set W/C ratio and (b) and adjusted W/C ratio) after 28 and 150 days of curing.



**Figure 5** BET área for mortars A, C and D (with W/C set to 1.2) after 28 and 150 days of curing.

#### 4.1.4. Conclusions

In this work, we assessed the usefulness of Particle Size Distribution (PSD) curves for dry mixed raw materials for anticipating the microstructure and mechanical properties of cement based mortars. Type of PSD curve for each mortar, was obtained and related to its mechanical strength, degree of cement hydration and microstructure, which were assessed via internal porosity after curing for variable lengths of time. The results of the analyses allowed the following conclusions to be drawn:

- The dry mortars studied, which contained different amounts of filler and main fraction of dolomitic aggregate, were classified as Type I, Type II or Type III according to their characteristic PSD curves.
- The compressive strength of mortars prepared with the same W/C ratio (WCS mortars), decreased in the following sequence: Type I > Type II > Type III order, therefore Type I mortar was the strongest. This sequence is maintained for the wet density and hardened-state apparent density values.
- A direct relationship between microstructure and the PSD curves was found respective of curing time (28, 90 or 150 days). As a result, the pore size distributions of the WCS mortars varied in the same sequence as their PSD type, Type I mortars being those with the smallest mean pore diameter and Type III mortars those with the largest. This sequence was quite consistent with that of compressive strength: the presence of raw materials in large particle size gave rise to the formation of large capillary pores as a consequence of a poor arrangement of the raw materials and proved detrimental to mechanical strength in the studied mortars. Therefore, PSD curves are effective toward predicting pore size and mechanical strength in mortars. This could be especially useful with pre-mixed dry mortars.
- In WCA mortars, which contained variable amounts of mixing water – intended to optimize workability – pore size distribution and the extent of cement hydration were unrelated, in any case, Type I mortars were the stronger. As a rule, the higher compressive strength was, the smaller was the mean diameter of the capillary pores. The shift in the highest maximum in the PSD curves to lower particle sizes was suggestive of an increased mechanical strength in the mortars.

Based on the foregoing, the precise PSD curves obtained with the laser technique allow one to predict pore size and mechanical properties in cement based mortars. This is of a high interest because the differences in compressive strength were as large as 80% in WCS mortars and up to 54% in WCA mortars. Also, mortar porosity can be adjusted to optimize workability. WCA mortars had pores  $< 1$  to  $< 5$   $\mu\text{m}$  in size. Therefore, mortars manufacturers have a wide range of applications where they can chose between hardened or porous materials, or even reduce the cement content of the mortar to obtain low-cost products.

### **Acknowledgments**

This work was funded by Junta de Andalucía (Group FQM-175 and P09-FQM-4764 Project from Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa) and also by the European Union (Programa Operativo FEDER de Andalucía 2007-13).





## 4.2. Enhanced photocatalytic degradation of NO<sub>x</sub> gases by regulating the microstructure of mortar cement modified with titanium dioxide

Building and Environment 69 (2013) 55–63



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Building and Environment

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/buildenv](http://www.elsevier.com/locate/buildenv)



### Enhanced photocatalytic degradation of NO<sub>x</sub> gases by regulating the microstructure of mortar cement modified with titanium dioxide



R. Sagrañez<sup>a</sup>, J.I. Álvarez<sup>b</sup>, M. Cruz-Yusta<sup>a</sup>, I. Mármol<sup>c</sup>, J. Morales<sup>a</sup>, J. Vila<sup>d</sup>, L. Sánchez<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, 14071 Córdoba, Spain

<sup>b</sup>Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Navarra, C/ Iruñlarrea s/n, 31080 Pamplona, Spain

<sup>c</sup>Grupo Puma S.L, Avda. Agrupación Córdoba nº 17, Córdoba, Spain

<sup>d</sup>Unidad Técnica de Investigación de Materiales, Instituto Tecnológico de la Construcción, AIDICO, Valencia, Spain

#### ARTICLE INFO

##### Article history:

Received 6 May 2013

Received in revised form

18 July 2013

Accepted 19 July 2013

**Abstract**

In this report, we assessed the importance of internal microstructure on TiO<sub>2</sub>-containing cement-based mortars during the degradation of NO<sub>x</sub> gases through a photocatalytic oxidation process. Six samples of mortar containing the same amount of cement (14%) and TiO<sub>2</sub> (1%) were prepared by changing the amount and type of sand used in their formulation, as well as the water/cement ratio, thus yielding mortars with different overall porosities and pore size distributions. The particle size distribution of the raw materials had a strong influence on the final microstructure of the hardened products. The volume of macropores (in this study, pores with diameter larger than 80 nm), which appeared according to the size of particle used in the mortar preparation and the extent of the hydration reaction of the cementitious compounds, was related to the presence of active sites accessible to the photocatalytic oxidation (PCO) process. Samples with large macropore volume and lower amount of hydration products exhibited the highest PCO efficiency. Taking into account the low weight-percent of TiO<sub>2</sub>, the PCO performance was found to be outstanding, with NO conversion values generally larger than 20%. Moreover, the microstructure was related to the amount of TiO<sub>2</sub> present in the mortar surface.

**Keywords:**

Photocatalytic Oxidation, Nitrogen Oxides, Titanium Dioxide, Building Materials.

### 4.2.1. Introduction

Decreasing the nitrogen oxide ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ) concentration of the atmosphere has become an obligatory and necessary task for the modern Society.  $\text{NO}_x$  inlets coming from industry and the transportation sector, the latter being the most important source of  $\text{NO}_x$  in urban environments. Several adverse and harmful effects are associated with the presence of  $\text{NO}_x$  in the atmosphere: i) human health is affected by increases in the amount of  $\text{NO}_x$  interacting with lung tissues, which can lead to emphysemas, bronchitis, etc.; and ii) together with sulphur oxides,  $\text{NO}_x$  contributes to the generation of acid rain. Therefore, limiting the amount of breathable  $\text{NO}_x$  in working and urban atmospheres is an important priority. For this reason, policies have been implemented by the USA and European communities to limit the presence of  $\text{NO}_x$  in the atmosphere. However, even though new industrial and transport technologies are being developed to minimise  $\text{NO}_x$  emissions, its levels in large urban centres are still too high and new efforts for the abatement of these gases are necessary. Therefore  $\text{NO}_x$  control and remediation has been the subject of intense research.

Over the past ten years, the photocatalytic oxidation (PCO) of  $\text{NO}_x$  emissions has proven to be a powerful and simple technology.<sup>1-6</sup> By using  $\text{TiO}_2$  as an efficient photocatalyst,  $\text{NO}_x$  oxidation is easily promoted by using only atmospheric oxygen, water, and UV-A radiation.<sup>7</sup> This simple mechanism is the basis for the preparation of de-polluting building materials such as photocatalytic pavements, cement, mortars, and paints.<sup>4,8-15</sup> Considering the difficulty of decreasing  $\text{NO}_x$  levels in large urban centres with certain characteristics (lack of wind or rain, intense road traffic, proximity to industrial zone, etc.), the construction of city architectural elements (roadways and building fronts) using photocatalytic materials is a desirable and interesting goal attracting the attention of governments, industry, and researchers. In recent years, an intense effort has been devoted to understanding and enhancing the PCO of  $\text{NO}_x$  gases by using  $\text{TiO}_2$ -

---

<sup>1</sup> L. Cassar, P. Baglioni, International RILEM symposium on photocatalysis, environment and construction materials. Florence: RILEM; 2007

<sup>2</sup> J.S. Dalton, P.A. Janes, N.G. Jones, J.A. Nicholason, K.R. Hallam, G.C. Allen, *Environ Pollut* 120 (2002) 415-22

<sup>3</sup> S. Devahasdin, Jr.C. Fan, K. Li, D.H. Chen, *J Photoch Photobio A* 156 (2003) 161-70

<sup>4</sup> C.S. Poon, E. Cheungc, *Constr Build Mater* 21 (2007) 1746-53

<sup>5</sup> J. Zhao, X. Yang, *Build Environ* 38 (2003) 645-54

<sup>6</sup> C.H. Ao, S.C. Lee, *Appl Catal B-Environ* 44 (2003) 191-205

<sup>7</sup> A. Folli, S.B. Campbell, J.A. Anderson, D.E. Macphee, *J. Photoch Photobio A* 220 (2011) 85-93

containing cementitious materials focusing on: i) the study of factors affecting the PCO process (amount, phase, particle size, and surface area of  $\text{TiO}_2$ ,<sup>4</sup>  $\text{NO}_x$  flow rate, light intensity, surface chemistry, humidity, and environmental conditions<sup>2,4,7,10,11,16,17</sup>); ii) the use of recycled materials;<sup>4,11</sup> iii) the  $\text{NO}_x$  photocatalytic oxidation mechanism;<sup>3,8</sup> iv) the evaluation of the mechanical properties and durability of  $\text{TiO}_2$ -materials;<sup>18</sup> and v) the study of practical conditions.<sup>19,20</sup>

The role of the internal microstructure of  $\text{TiO}_2$ -containing cement-based mortars on the abatement of  $\text{NO}_x$  gases has, so far, been scarcely addressed. Because the PCO reaction occurs at the mortar surface, it is limited by the accessibility of  $\text{NO}_x$  and water molecules to the active  $\text{TiO}_2$  sites. Only recently Lucas et al.<sup>21</sup> pointed to the influence of the pore size distribution in different blended mortars (with lime, gypsum, and cement as binders), in which diverse amounts of  $\text{TiO}_2$  were added, on the PCO efficiency. They concluded that, apart from detrimental mechanical consequences, an excess of the catalyst can lead to a reduction in the efficiency owing to a partial electron-hole pair deactivation. In that work, the microstructural changes were imposed by the addition of increasing amounts of  $\text{TiO}_2$  and the subsequent variable mixing water demand.

In order to improve PCO efficiency and cost-effectiveness, developing  $\text{TiO}_2$ -bearing cement mortars with predetermined, optimal pore size distributions and limited amounts of catalyst would be of the utmost interest.<sup>22</sup> Therefore, in the present work we report on mortars obtained by mixing raw materials with different particle and pore size distributions, and

---

<sup>8</sup> M.M. Ballari, M. Hunger, G. Hüsken, H.J.H. Brouwers, *Appl Catal B-Environ* 95 (2010) 245-54

<sup>9</sup> M. Lackhoff, X. Prieto, N. Nestle, F. Dehn, R. Niessner, *Appl Catal B-Environ* 43 (2003) 205-16

<sup>10</sup> A. Folli, I. Pochard, A. Nonat, U.H. Jakobsen, A.M. Shepherd, D.E. Macphee, *J Am Ceram Soc* 93 (2010) 3360-9

<sup>11</sup> J. Chen, C.S. Poon, *J Environ Manage* 90 (2009) 3436-42

<sup>12</sup> M.M. Ballari, M. Hunger, G. Hüsken, H.J.H. Browser, *Catal Today* 151 (2012) 71-6

<sup>13</sup> J. Chen, S.C. Kou, C.S. Poon, *Cem Concr Comp* 34 (2012) 642-9

<sup>14</sup> S. Laufs, G. Burgeth, W. Duttlinger, R. Kurtenbach, M. Maban, C. Thomas, et al, *Atmos Environ* 44 (2010) 2341-9

<sup>15</sup> T. Martinez, A. Bertron, E. Ringot, G. Escadeillas, *Build Environ* 46 (2011) 1808-16

<sup>16</sup> J.V. Staub de Melo, G. Triches, *Build Environ* 49 (2012) 117-23

<sup>17</sup> R. Dillert, J. Stötzner, A. Engel, D.W. Bahnemann, *J Hazard Mater* 211-212 (2012) 240-6

<sup>18</sup> M.M. Hassan, H. Dylla, L.N. Mohammad, T. Rupnow, *Constr Build Mater* 24 (2010) 1456-61

<sup>19</sup> M. Hunger, G. Hüsken, H.J.H. Brouwers, *Cem Concr Res* 40 (2010) 313-20

<sup>20</sup> G.L. Guerrini, *Constr Build Mater* 27 (2012) 165-75

<sup>21</sup> S.S. Lucas, V.M. Ferreira, J.L. Barroso de Aguilar, *Cem Concr Res* 43 (2013) 112-20

<sup>22</sup> A.R. Jayapalan, B.Y. Lee, K.E. Kurtis, *Cem Concr Comp* 36 (2013) 16-24

using a constant and low amount (1 wt%) of  $\text{TiO}_2$ . The purpose of the study focuses on the preparation of diverse batches of  $\text{TiO}_2$ -containing mortars with predetermined porosity and pore size distribution by using different amounts of three types of dolomitic sands with different particle size distributions, and studying the effect of the pore size distribution and catalyst location on the mortar's surface on  $\text{NO}_x$  abatement. Ultimately, the results of this study are intended to serve, through simple modifications of the raw materials, in the preparation of highly efficient photocatalytic building materials. By combining porosity and pore size distribution, thermogravimetrics, and  $\text{NO}_x$  oxidation studies, a direct relationship between the macro-porosity of a photocatalytic mortar and its capacity to promote the oxidation of  $\text{NO}_x$  gases was observed.

## 4.2.2. Experimental

### Materials

The material mixtures were prepared with Portland cement type BL I 52.5 R, 0/3 mm dolomite sand, limestone as filler (containing more than 97% of  $\text{CaCO}_3$ ), and organic additives (a cellulose ether derivative and a hydrophobing agent). Aeroxide P25 (Evonik-Degussa) commercial titanium dioxide was used as photocatalyst additive. According to datasheet specifications, the  $\text{TiO}_2$  powder was composed of anatase (70%) and rutile (30%), having a primary crystal size of 21 nm and a surface area of  $50 \pm 15 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ .

### Sample preparation

Plastering cement-based mortars produced by Grupo Puma S.L. (Spain) were used for testing. Mortar samples were prepared by using cement, calcite as a filler, dolomite, and organic additives. Cement with a mean particle size of 1–70  $\mu\text{m}$  was used in a 13.8 wt% proportion, and the additives at 0.2 wt%. The filler had a mean particle size of 1–200  $\mu\text{m}$ . Three types of dolomitic sand with mean grain sizes of > 1.0 mm, 0.0–1.0 mm, and 0.0–0.5 mm, were used in different proportions to complete the formulation. Table 1 lists the mix proportions of mortar and the amounts of aggregate used. Additionally, 1 wt%  $\text{TiO}_2$  was added as the photocatalyst agent. It was expected that, by keeping the same amount of the cement and nano- $\text{TiO}_2$ , the compositional changes in the dolomitic sand and in the  $\text{CaCO}_3$  filler would have an influence in the size range of macropores and not on micropores.

Two different batches of samples were prepared by varying the water/cement (W/C) ratio (Table 1). In one, the W/C ratio was set to 1.3. In the other, the W/C ratio was adjusted to obtain a normal consistency<sup>23</sup> and acceptable workability, according to a specific fluidity, as measured by the flow table test.<sup>24</sup> The mortar specimens were cast in 40x40x160 mm molds, using a cement/sand ratio of 1:6. After 48 hours, the specimens were demolded and cured at 20°C at  $65 \pm 5\%$  relative humidity (RH). Specimens were tested after 28 and 90 curing days.

---

<sup>23</sup> UNE-EN 1015-3. European committee for standarization (2000)

<sup>24</sup> UNE-EN 1015-3. European committee for standarization (1999)

**Table 1** Mortar formulations (wt%).

Component	Mortar					
	A1	B1	C1	A2	B2	C2
Dolomite 1 mm	10.2	50.3	-	10.2	50.3	-
Dolomite 0/1 mm	74.8	-	-	74.8	-	-
Dolomite 0/0.5 mm	-	24.7	59.4	-	24.7	59.4
CaCO <sub>3</sub> (filler)	-	10	25.6	-	10	25.6
Cement BL I 52.5 N	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8
Cellulose ether	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Hydrophobing agent	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
TiO <sub>2</sub>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Water/cement ratio	1.3	1.3	1.3	1.22	1.10	1.34

### Sample characterisation

Physical and chemical changes were analysed using various techniques. The particle size distribution (PSD) curves for the overall mixed raw materials were determined with a laser analyser (Mastersizer 2000 LF, Malvern, UK). For measurements, after each curing period (28 and 90 days), the hydration reaction was arrested by soaking the sample specimen in acetone for 15 minutes in an ultrasound bath (60 Hz).<sup>25</sup> Subsequently, the samples were placed in a desiccator connected to a vacuum pump in order to remove the solvent and moisture, and prevent hydration until weight constancy was reached. After each period of curing, porosity and pore size distributions were determined by mercury intrusion porosimetry (MIP) on a

<sup>25</sup> J. Zhanj, G.W. Scherer, *Cem Concr Res* 41 (2011) 1024-36



Micromeritics AutoPore IV 9500 instrument operating from 0.0015 MPa to 207 MPa. Thermogravimetric analyses (TG) were performed with a Mettler Toledo thermobalance (TGA/DSC 1 Star System). Samples were heated from 25 °C to 900 °C at a rate of 5 °C·min<sup>-1</sup> under ambient conditions. Atomic composition of sample surfaces was studied with a scanning electron microscope (JEOL JMS-6400) with an energy dispersive X-ray (EDX) analyser coupled.

### **Evaluation of photocatalytic activity**

NO<sub>x</sub> oxidation tests were carried out on mortar samples in a laminar-flow reactor according to ISO 22197-1 specifications and irradiated with a halogenide lamp (Osram Vitalux, 300 W). The samples were irradiated with an irradiance of  $10 \pm 1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ , adjusted by means of a Delta Ohm HD 2101.1 photo radiometer, provided with an LP 471 UV irradiance probe (315–400 nm). Air was passed through a gas-washing bottle filled with demineralised water, in order to keep the relative humidity of the supplied gas fixed at  $50 \pm 10\%$ , measured by means of a temperature-humidity recorder HOBO Pro v2 model U23-002. The experiment was carried out at room temperature ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ). Air and NO<sub>x</sub> gas streams were mixed to obtain the desired concentration (1000 ppb NO<sub>x</sub>) and sent to the photoreactor (200 cm<sup>3</sup> in volume). The residence time of NO<sub>x</sub> gas in the photoreactor cell was estimated to be about 4 seconds. The accurate measurement of the concentration of NO and NO<sub>2</sub> was carried out through a chemiluminescence analyser model SIRSA S-5012 and a flow rate, Q, of 3.0 L·min<sup>-1</sup> was employed.<sup>26</sup>

For each test, the air/NO<sub>x</sub> gas stream ran over the sample in the dark for a period of 5 minutes, to reach the equilibrium between the sample and the surrounding gas phase. Subsequently, the photoreactor was irradiated for 30 minutes. No evidence of NO<sub>x</sub> adsorption on mortar surfaces, or of its direct photolysis, was found with this measurement protocol.

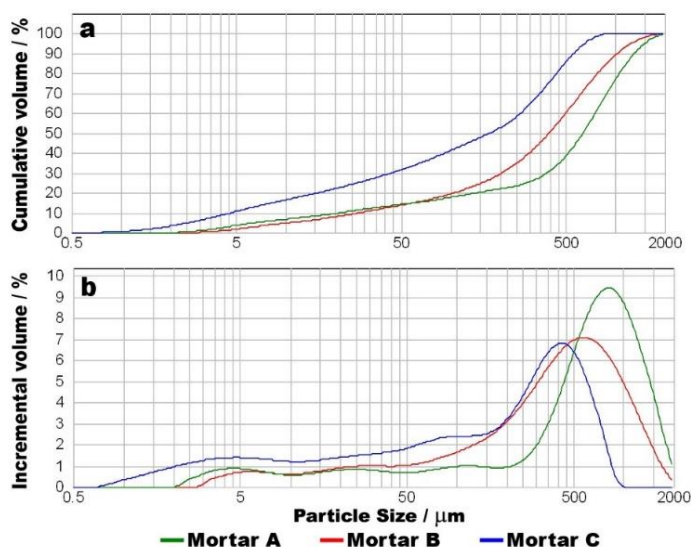
---

<sup>26</sup> C. Cárdenas, J.I. Tobón, C.García, J.Vila, Constr Build Mater 36 (2012) 820-5

### 4.2.3. Results and discussion

#### Particle size distribution and microstructure of the TiO<sub>2</sub>-bearing cement mortars

As can be seen from Figure 1a, the PSD curves for the overall mixed raw materials of the mortars exhibited several weak, ill-defined peaks in the region of smaller particle size, and a broad, strong peak in the region of large particle size. The weak peaks at about 4, 25, and 100  $\mu\text{m}$  were previously ascribed to the presence of cement and filler components.<sup>27</sup> The strong peak that appeared at a particle size above 200  $\mu\text{m}$  and was ascribed to the dolomitic sands used in the mortar formulation (Table 1). Thus, three types of curves and, as a result, three different mortars, were obtained depending on the particular type of sand used, with sample A exhibiting the highest population of coarse grains (Figure 1b). On the contrary, the smallest grain size was observed for sample C, in which half of the particles presented a diameter lower than 150  $\mu\text{m}$ .



**Figure 1** Particle size distribution of dry mortars A to C.

<sup>27</sup> M. Cruz-Yusta, I. Mármol, J. Morales, L.Sánchez, Environ Sci Technol 45 (2011) 6991-6

Subsequently, the influence of PSD on the mortar's microstructure was examined. Since the mixing water content of the mixture is known to have a strong influence on the final microstructure of the hardened mortar,<sup>28</sup> two groups of samples with different W/C ratios were prepared (see Table 1). One group (A1, B1, and C1) was prepared with a constant W/C ratio of 1.3. Since workability is an important property of mortar, and a critical characteristic for its applicability, the other group (A2, B2, and C2) was prepared with a W/C ratio determined to yield a consistency capable of fulfilling the requirements of masons.

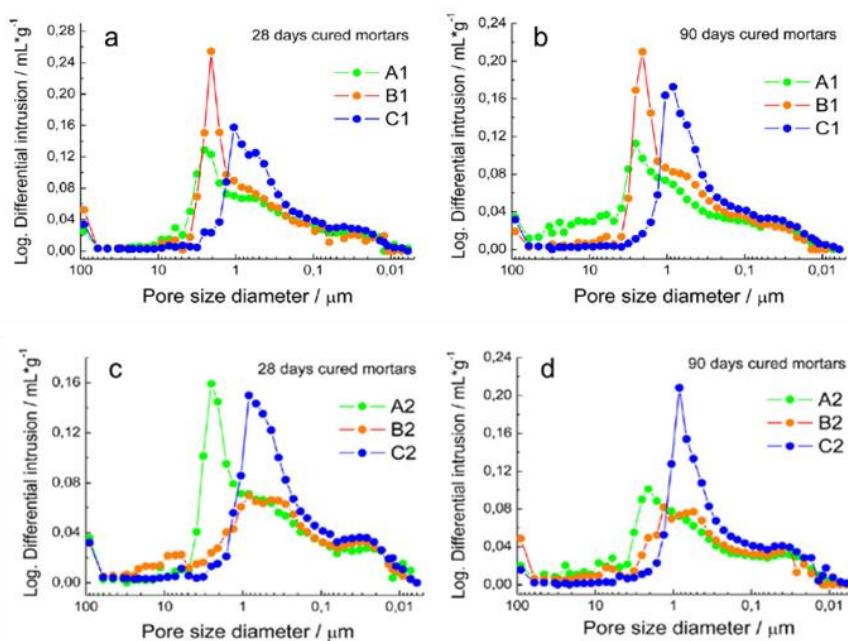
The assessment of pore structure can be used to relate the changes in microstructure with curing time. Figure 2 shows the variation in the incremental pore volume as a function of pore diameter in mortars after 28 and 90 curing days. The calculated pore diameters were consistent with reported values for similar mortars.<sup>28,29</sup> The small amount of cement present in the samples is in agreement with the low proportion of pores smaller than 80 nm in diameter (usually gel and capillary pores of CSH structure).<sup>29,30</sup> In samples with a 1.3 W/C ratio, the main pore diameter was closely related to the type of PSD curves, decreasing along with the average particle size (Figures 2a and 2b). As a matter of fact, the main pore diameters for samples A1, B1, and C1 were 2.5, 2.0, and 0.7  $\mu\text{m}$ , respectively. Little change in the pore size distribution as a function of curing time could be found, indicating that the fundamental characteristics of the internal microstructure were formed during the early stages of the setting process. In the case of samples with adjusted W/C ratios (Figures 2c and 2d), the most noticeable difference observed corresponded with the sample B2, as a result of its low W/C value (1.1). In this case, in comparison with sample B1, the reduction in the mixing water amount led to a main pore diameter drop from 2.0  $\mu\text{m}$  to 0.5  $\mu\text{m}$ .

---

<sup>28</sup> T. Rougelot, F. Skoczylas, N. Burlion *Cem Concr Res* 36 (2009) 36-44

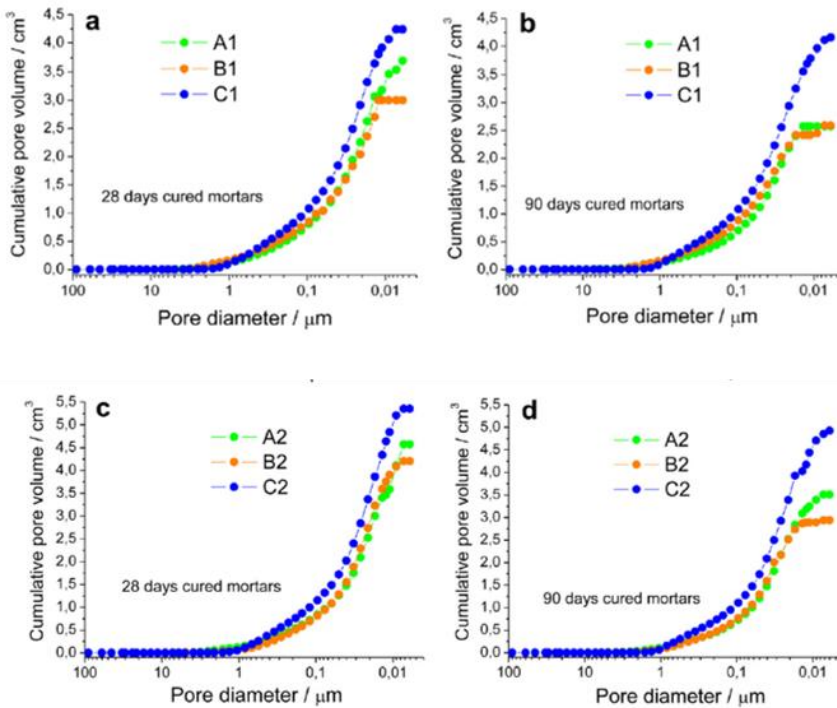
<sup>29</sup> P. Ballester, A. Hidalgo, I. Mármol, J. Morales, L. Sánchez, *Cem Concr Res* 39 (2009) 573-9

<sup>30</sup> K.L. Scrivener, *Cem Concr Res* 22 (1999) 1224-6



**Figure 2** Pore size distribution of mortars A1, B1 and C1, and A2, B2 and C2 after 28 and 90 days of curing.

The cumulative pore volume measured for each sample is plotted in Figure 3, indicating the total porosity for the cured mortar. For both sets of samples (as a function of the W/C ratio), a higher and finer porosity was measured for sample C, with the microstructure prevailing almost unaltered during the curing process. Conversely, the evolution of the curing process in samples A and B yielded an important loss of porosity between 28 and 90 curing days. These samples showed the greatest populations of large capillary pores (between 1  $\mu\text{m}$  and 10  $\mu\text{m}$ ), so the presence of mixing water favoured the cement hydration over the curing time. The crystallisation of C-S-H phases resulted in a blockage of the pore structure, accounting for the reduction in porosity. The presence of large capillary pores in samples A and B can be ascribed to a poor arrangement (bad packing) of the raw materials in this type of mortar as the primary result of the presence of very abundant amounts of the largest dolomitic aggregate particles (Table 1).



**Figure 3** Cumulative pore volumen of mortars A1, B1 and C1, and A2, B2 and C2 after 28 and 90 days of curing.

Overall, as a consequence of the compositional changes in the dolomitic sand and in the calcareous filler, keeping constant the wt% of cement and nano-TiO<sub>2</sub>, the pore size distribution of the assayed specimens mainly exhibited changes in the range of the larger (diameter > 0.5 μm) rather than in the finer (< 0.5 μm) pore sizes. Therefore, the microstructure of the mortars could be modified by controlling the PSD of the overall mixed raw materials, specifically affecting the pore size distribution of the larger pore sizes. Thus, new mortars can be prepared with increased porosity – that related to the largest pore sizes – while preserving good mechanical performance.<sup>31</sup> This fact was of great interest since high porosity, without a prevalence of small pores (< 0.1 μm), had been suggested as a factor improving PCO efficiency.<sup>21</sup>

<sup>31</sup> R. Segráñez, J.I. Álvarez, M. Cruz-Yusta, I. Mármol, J. Morales, L. Sánchez, *Constr Build Mater* 41 (2013) 139-45

### Nitrogen oxide photocatalytic oxidation tests

Figure 4 shows the nitric oxide (NO), nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>), and total oxide (NO<sub>x</sub> = NO + NO<sub>2</sub>) concentration profiles obtained during the NO<sub>x</sub> oxidation tests under illumination. In each graph, the concentration profiles obtained are compared between the TiO<sub>2</sub>-containing samples with different microstructures: A, B, and C. These profiles are characterised by three common stages: i) In the absence of UV-A radiation, neither activation of the sites of the TiO<sub>2</sub> on the surface of photocatalytic mortars nor NO<sub>x</sub> oxidation took place. The concentration of NO<sub>x</sub> was kept constant at 1000 ppb during the first 5 minutes. Only an instantaneous and minimal decrease in concentration was observed during this time period because of NO<sub>x</sub> adsorption on the cell and sample surface. ii) Under UV-A radiation (10 W·m<sup>-2</sup>; 30 min) the heterogeneous photocatalysis reaction took place and the oxidation of the pollutants began. The decrease in NO<sub>x</sub> concentration reached its maximum and became constant in this period of time, indicating complete activation of the TiO<sub>2</sub> sites. iii) During the last 5 minutes of the test, when the UV-A radiation was off, the NO<sub>x</sub> concentration returned to its initial value. Figure 4 illustrates that PCO efficiency slightly decreases during ageing. The reduction of the number of active sites is due to the closing of pores as a result of the continuous hydration of anhydrous cement phases and carbonation of the hydrated cement particles.<sup>4</sup>In all cases, the NO<sub>x</sub> photocatalytic oxidation performed better for sample C.

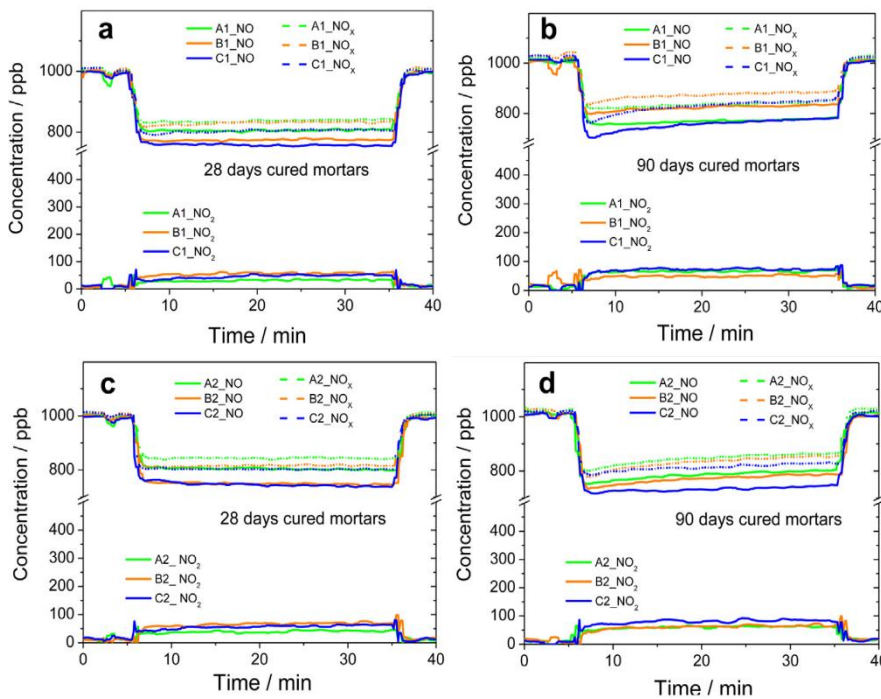
The quantitative analysis of the reaction products and knowledge of the initial reactant concentration allowed for the evaluation of the effectiveness of the material to degrade the pollutant. The interpretation of the results is based on the calculation method described in the standards UNI 11247<sup>32</sup> and ISO 22197-1,<sup>33</sup> as described in ref.<sup>26</sup> Table 2 contains the values corresponding to the PCO of NO<sub>x</sub>, which is a valuable parameter to assess the specific efficiency of each mortar in the photocatalytic process. In both sets of samples, the efficiency increases from sample A to C, and decreases with the curing age. This trend seems to be in agreement with the differences observed between the cumulative pore volume curves in Figure 3. Thus, the PCO efficiency was higher in sample C, which possessed larger porosity, and decreased as the pore microstructure was closed by the formation of hydrated cement particles, as expected.<sup>4</sup> However, a direct

---

<sup>32</sup> UNI\_11247. Determination of degradation of nitrogen oxides in the air by inorganic photocatalytic materials: continuous flow test method. (2009)

<sup>33</sup> ISO 22197-1. Part 1: Removal of nitric oxide (2007)

relationship between the pore volume and PCO efficiency values could not be obtained in all cases. For example, some samples with different cumulative pore areas exhibited similar PCO efficiencies (e.g. samples A1 and C1 or samples A2 and B2 after 90 days of curing). On the contrary, significant differences in PCO efficiency were found in samples with similar cumulative pore volumes (e.g. samples A1 and B1 after 90 days of curing, and samples A2 and B2 after 28 days of curing). In order to perform a deeper evaluation of the efficiency of TiO<sub>2</sub>-containing mortars in the photocatalytic oxidation of NO<sub>x</sub>, it is necessary to gain an understanding of the chemical process taking place.

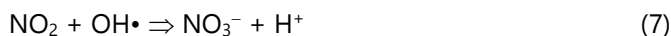
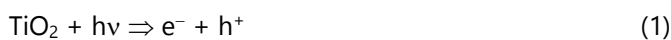


**Figure 4** Photocatalytic oxidation of NO<sub>x</sub> gases by A1, B1 and C1, and A2, B2 and C2 mortars cured for 28 and 90 days.

**Table 2** Efficiency (%) obtained for the photocatalytic oxidation (PCO) of  $\text{NO}_x$  gases on mortars.

Curing period	Mortar					
	A1	B1	C1	A2	B2	C2
28 days	21.4	21.7	24.8	20.2	24.0	25.3
90 days	21.8	20.0	23.3	20.4	21.2	24.7

When the  $\text{TiO}_2$  semiconductor material is activated with irradiation of high energy photons, the electrons in the valence band are transferred to the conduction band leaving electron holes –  $h^+$ – (1). The pair of mobile charges produced can reach the surface of the semiconductor particle and initiate the redox process. Moreover, reactive oxygen species are created from the water and oxygen molecules adsorbed on the particle surface (2, 3), and act as strong oxidants. Subsequently, the hydroxyl radicals –  $\text{OH}\cdot$  – lead to the oxidation of  $\text{NO}$  to  $\text{NO}_2$  which, in turn, produces nitrite and nitrate ions (4–7).<sup>2,7,15,16</sup>



The efficiency of the PCO mechanism, represented by equations (1–7), depends mainly on the UV-A radiation, increasing with the intensity of the radiation. The role of water seems to be controversial. Some authors



conclude that increasing relative humidity values reduces the oxidation rate as the water molecules compete with the pollutant molecules at the photocatalyst active surface.<sup>16,34</sup> On the other hand, it has been reported that water plays an important role in the generation of hydroxyl radicals –  $OH\bullet$  –, improving the efficiency of heterogeneous photocatalysis.<sup>3,35</sup>

The determination of hydration products in cement-based mortars is important to fully understand the efficiency of the photocatalytic process. The evolution of hydrated cementitious phases alters the presence of both chemically bound and surface-adsorbed water, and is also responsible for the formation of the porous microstructure. The pores are open to the adsorption of the  $NO$ ,  $H_2O$ , and  $O_2$  molecules available in the surrounding atmosphere.

### Hydration products, porosity, and PCO efficiency

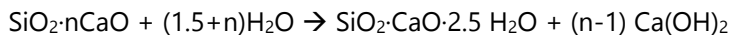
Thermal analysis tests were conducted in order to establish the hydration products formed during the setting process, and their relationship to the microstructure. To this end, the weight loss was evaluated as a function of temperature in 90 day cured mortars. The TGA curves, such as the example depicted in Figure 5, exhibited four stages corresponding to (i) a weight loss due to adsorbed water (25–110°C), (ii) the loss of chemically bound water (110–430°C), (iii) a weight loss associated with dehydroxylation of  $Ca(OH)_2$  (430–490°C), and (iv) the loss of  $CO_2$  through carbonate decomposition ( $> 600^\circ C$ ).<sup>36</sup> In this work, we assessed the first and second weight loss stages, corresponding to the release of adsorbed water and the release of water from hydrated cementitious phases (mainly  $SiO_2 \cdot CaO \cdot 2.5H_2O$ ). The use of stages (iii) and (iv) in order to assess the development of the setting and hardening processes was ruled out. Although the amount of  $Ca(OH)_2$  formed during setting and hardening could be calculated from stage (iii), this phase disappears as carbonation proceeds in accordance with the following general setting and hardening reactions:

---

<sup>34</sup> G. Hüsken, M. Hunger, H.J.H. Brouwers, *Build Environ* 44 (2009) 2463-74

<sup>35</sup> Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers, *Appl Catal B-Environ* 92 (2009) 454-61

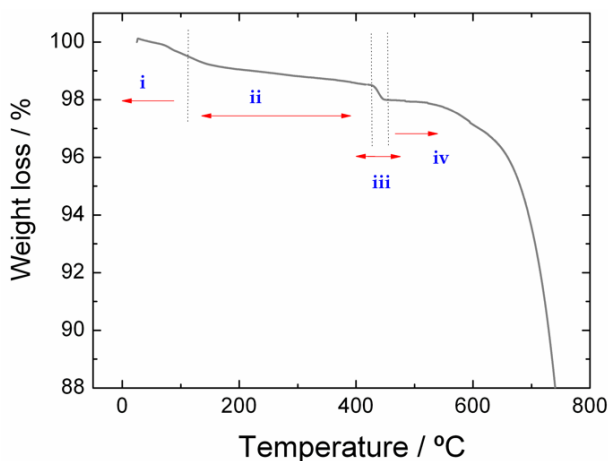
<sup>36</sup> P. Ballester, I. Mármol, J. Morales, L. Sánchez, *Cem Concr Res* 37 (2007) 559-64



$$\text{with } n = 2 \text{ ó } 3 \quad (8)$$



Reaction (9) must be favoured in these mortars by virtue of their large porosity. Although the carbonate content of the mortar could be determined from stage (iv), it would have been difficult to discriminate between carbonate coming from carbonation reaction of the portlandite (9) and that contained in the raw material (dolomite and limestone filler), which accounted for around 86% of the mortar composition. Therefore, the thermal analysis was designed to evaluate the release of adsorbed water and study the dehydration of C-S-H phases ( $\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ).



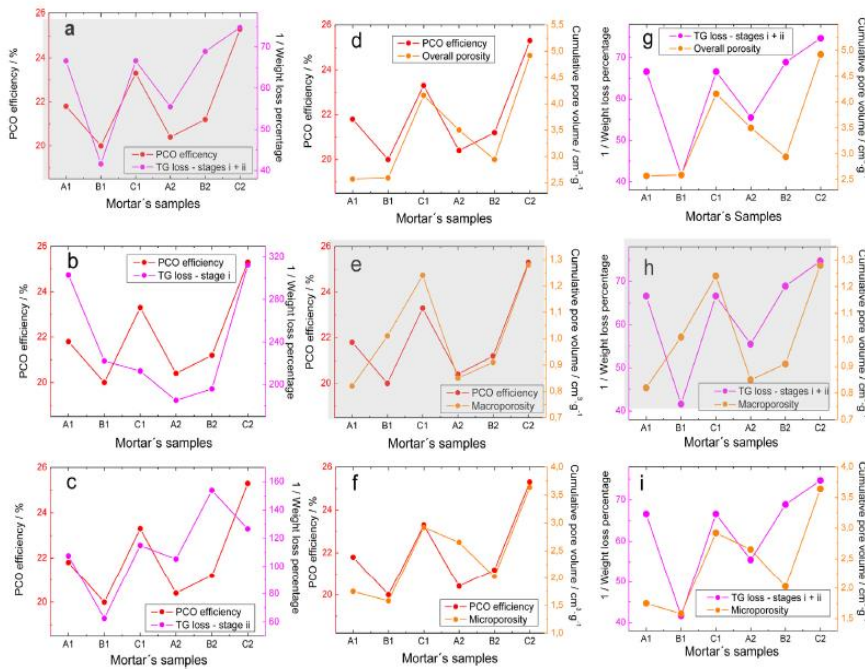
**Figure 5** Thermogravimetric curve for mortar C1 after 90 days of curing.

Previously, it was reported that the specific area of the mortar's surface texture also influences the PCO efficiency.<sup>37</sup> In light of this, it is interesting to study the influence of the microstructural characteristics of the  $\text{TiO}_2$ -containing mortars (by means of the degree of cement hydration, pore size distribution, and cumulative pore volume) on the PCO efficiency. Figure

<sup>37</sup> J.V. Staub de Melo, G. Triches, P.J.P. Gleize, J. Villena, *Constr Build Mater* 37 (2012) 310-9

6 shows different comparisons between data related to PCO efficiency, weight loss measured by TGA analysis, and cumulative pore volume. In order to clarify the results, for each case the best match was marked on grey. More specifically, Figures 6a to 6c show the comparison between PCO efficiency values versus the inverse of weight loss percent measured at different temperature ranges for the six samples studied after a curing age of 90 days (Figure 6a depicts weight loss up to 430°C, stages (i)+(ii) as above mentioned, while Figures 6b and 6c represent weight losses limited to stage (i) (Figure 6b) and to stage (ii) (Figure 6c), respectively). Even though a similar evolution was observed for both values represented in Figures 6b and 6c, some of them disrupted the main trend, for example in the case of the sequence observed in samples A1 to C1 in Figure 6b (comparing the amount of adsorbed water released) and in samples A2 to C2 in Figure 6c (comparing the amount of water contained in C-S-H phases). However, an outstanding and very close relationship was found in Figure 6a comparing the PCO efficiency and the total water released from the mortar up to 430°C. This fact clearly indicates that the photocatalytic process was enhanced by the presence of low amounts of both hydration products and adsorbed water. During the setting process, the cement hydrated phases, especially the growing C-S-H compounds, bind the aggregates and tend to fill the pores, giving rise to an interconnected, hardened matrix with a large degree of compactness. Therefore, in the assayed specimens, the reduction in (i) the presence of hydrated phases and (ii) the amount of adsorbed water that filled the space between the cement grains resulted in a more porous structure with a larger number of active sites accessible to NO, H<sub>2</sub>O, and O<sub>2</sub> molecules, serving to increase the PCO efficiency. Figures 6d to 6f show the comparison between PCO efficiency values and porosity volume. Overall, PCO efficiency was enhanced as the total porosity increased. This trend is in line with that reported by Lucas et al.<sup>21</sup> We also studied the influence of the pore size distribution, considering the relationship between PCO efficiency and macroporosity (defined here as the volume of pores greater than 80 nm in diameter), microporosity (volume of pores smaller than 80 nm in diameter; usually gel and capillary pores of the CSH structure), and overall porosity (the sum of the preceding volumes). As a general trend, the increase in overall porosity resulted in an improvement in the PCO efficiency, although some samples showed slight disruptions. These variations are in agreement with previously reported results:<sup>21</sup> higher porosity did not necessarily imply a higher photoactivity. If total porosity decomposes into its component parts, macro- and microporosity (Figures 6e and f), the general trend was that an

increase in these variables improved the photocatalytic activity. The closest quantitative relationship was found for samples B1 to C2 when comparing the PCO efficiency with the macroporosity (Figure 6e). This is in agreement with the relationship observed in Figure 6a corresponding to the amount of water released. Even though sample A1 seems to deviate from this quantitative pattern, the differences in Figure 6e were due to the comparatively large populations of pores ranging from 0.5  $\mu\text{m}$  to 2  $\mu\text{m}$  of samples B1 and C1, as depicted in Figure 2b. However, from a qualitative point of view, specimen A1 would adapt to the pattern denoting the significance of the population of macropores. In Figure 2b, it can be seen that 90 day cured sample A1 exhibited the largest number of macropores in the diameter range from 2  $\mu\text{m}$  to 100  $\mu\text{m}$ . This fact indicates the great importance of the macropores in enhancing the PCO efficiency. The macropores appear as a result of the poor packing of particles of aggregates, which creates voids. These voids will be partly filled by hydration products as the setting process of the cement takes place. Therefore, the macropores will be larger, both in diameter and in number, when lower amounts of hydration products are formed. Thus, a better PCO efficiency will be obtained in samples with low amounts of released water (adsorbed and C-S-H chemically bound water) and large macroporosity, as depicted in Figures 6a and 6e. These data, therefore, indicate that the availability of active sites arises as the key factor governing the PCO process in  $\text{TiO}_2$ -bearing cement-based mortars. Finally, a similar relationship was found between porosity and the amount of water released (Figures 6g to 6i). Again, the best fit between both values was observed when considering only the macroporosity (Figure 6h). As seen in Figures 6d to 6i, sample A1 always disrupts the observed trend, as discussed below. Lucas et al.<sup>21</sup> found that the photocatalytic activity was favoured by an increased porosity, provided that there was not a prevalence of the small pores ( $< 0.1 \mu\text{m}$ ). Small pores appeared to obstruct pollutant diffusion into the cementitious matrix. In the present work the increase in PCO efficiency, generally correlated with a rise in porosity, was clearly attributable specifically to the rise in the population of macropores. Therefore, the performance in pollutant degradation can be improved by regulating the microstructure of mortars. As discussed in section 2.3.1, changes in PSD of the overall raw mixed materials can lead to different pore size distributions, thus modifying the PCO efficiency.



**Figure 6** (a-c) PCO efficiency versus weight loss measured by TGA analysis, (d-f) PCO efficiency versus cumulative pore volumen, and (g-i) weight loss measured by TG analysis versus cumulative pore volumen correlations obtained for data measured for each mortar after 90 days.

The previous discussion has considered physical aspects such as the volume available for the adsorption of the NO, H<sub>2</sub>O, and O<sub>2</sub> molecules, the reactants that participate in the photocatalytic process. However, another important property is the abundance and distribution of TiO<sub>2</sub>, the active semiconductor responsible for the photocatalytic process under UV-A radiation, on the exposed areas of the mortars. EDAX analysis was performed on each sample in order to evaluate the amount of TiO<sub>2</sub> present on the surface. The measurements were made in triplicate on large areas (10<sup>4</sup> μm<sup>2</sup>) of the sample surface after 90 days of curing. As the amount of dolomite and limestone filler raw materials changed between samples, but the amount of cement was kept constant in all formulations. Si was chosen as a standard to normalise the amount of Ti spread over the surface. Table 3 shows the Ti/Si ratios measured for the six assayed samples. Despite the fact that the same amount of TiO<sub>2</sub> was added in the formulation of the six mortars, the presence

of titanium on the sample's surfaces differed. Moreover, no consistent relationship was observed between the  $\text{TiO}_2$  present in the surface (Table 3) and the PCO efficiency (Table 2). Since, in this work,  $\text{TiO}_2$  was not applied in hardened mortars as a coating,<sup>18</sup> the differences in  $\text{TiO}_2$  quantities on the surfaces were not significant enough to fully explain, by themselves, the observed PCO efficiencies. Nevertheless, understanding the  $\text{TiO}_2$  abundance and distribution on these surfaces may help to explain the aforementioned deviation of sample A1 from the general trend observed in Figures 6d to 6i. This sample exhibited a good efficiency in the photooxidation of  $\text{NO}_x$  in spite of the fact that it possessed a lower volume of macropores. Besides exhibiting the largest number of macropores from 2  $\mu\text{m}$  to 100  $\mu\text{m}$ , the PCO efficiency could also be due to its high surface Ti/Si ratio, which was 25% higher than that measured in samples C1, B2, and C2.

**Table 3** The Ti/Si atomic ratio determined by EDAX analysis on mortars cured for 90 days.

	Mortar					
	A1	B1	C1	A2	B2	C2
Ti/Si	0.32	0.29	0.26	0.29	0.27	0.26

In order to explain the different distributions of the  $\text{TiO}_2$ , it could be reasonably expected that during the mixing of the raw materials with water, the Evonik P-25  $\text{TiO}_2$  additive was homogeneously distributed within the fresh mortar paste due to its nanometric size. However, titanium could be withdrawn from the mortar's surface to the extent that the crystallisation of the C-S-H gel embeds the  $\text{TiO}_2$  nanoparticles during the setting process. This model may explain the differences observed in the Ti/Si ratio values. Samples A1, B1, and A2, with the highest Ti/Si ratio (approximately 0.29), exhibited the higher main pore diameter ( $> 1 \mu\text{m}$ ) after 28 days of curing (Figures 2a and 2c). On the contrary, Samples C1, B2, and C2, with the lower main pore diameter ( $< 1 \mu\text{m}$ , Figures 2a and 2c) after 28 days of curing, exhibited the lowest Ti/Si ratio (approximately 0.26). It can be inferred that there is a direct relationship between the presence of titanium on the surface and the macroporous structure of the mortar. The significant differences in the main pore size diameter, owing to the raw materials arrangement as previously discussed in section 2.3.1, observed for the six samples after 28 days of

curing (Figures 2a and 2c) had a strong influence on the rate and extent of the setting process. In samples with a more predetermined macroporous structure, the excess of mixing water, which filled large voids between particles, should have evaporated easily, thus reducing the amount of water available for cement hydration<sup>31</sup> and giving rise to the measured capillary pores (between 1  $\mu\text{m}$  and 10  $\mu\text{m}$ ). Previous studies have also reported a relationship between microstructure and permeability,<sup>38</sup> water desorption,<sup>28</sup> and hydration processes.<sup>39</sup> Therefore, the differences in the setting process of mortars (from 28 to 90 days of curing), as a consequence of their own macroporous structure, would be related to the amount of  $\text{TiO}_2$  present on the surface.

Finally, the PCO efficiency was compared with the percentages of NO or  $\text{NO}_x$  removal published by other authors in similar cement-based mortar by using the same testing procedure. It must be noted that the formulations prepared and tested in this work exhibited an excellent photodegradation performance; especially taking into account that only 1 wt% of  $\text{TiO}_2$  was incorporated into the cement systems. For example, C.S. Poon et al. measured a NO removal from air in the 3–4  $\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  range, after 90 days of curing, by using mortar specimens with 2 wt% to 10 wt% of  $\text{TiO}_2$  in their composition.<sup>4,11</sup> In the present study, the amount of  $\text{NO}_x$  removed from sample C2 was 10.9  $\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ . On the other hand, Hüsken et al. reported PCO efficiencies in the range of 6.2–18.1% for mortars containing between 0.8% and 2.7% of  $\text{TiO}_2$  compared to the whole weight of the sample.<sup>34</sup> In metakaolinite- $\text{TiO}_2$  composites, a 9% NO removal efficiency was reported with a 2 wt% of  $\text{TiO}_2$  with respect to the whole weight of the sample.<sup>40</sup> These results confirm that the PCO efficiency of  $\text{TiO}_2$ -doped cement-based materials can be clearly improved by adjusting the raw material formulations in order to control the final microstructure. This strategy ensures good pollutant degradation with low amounts of  $\text{TiO}_2$  photocatalytic additive.

---

<sup>38</sup> A.A. Hamami, P.H. Turcry, A. Ait-Mokhart, *Cem Concr Res* 42 (2012) 490-8

<sup>39</sup> T. Zhang, Q. Yu, J. Wei, P. Zhang, *Cem Concr Comp* 33 (2011) 543-50

<sup>40</sup> V. Matejka, P. Matejkova, P. Kovár, J. Prikryl, P. Cervenka, *Constr Build Mater* 35 (2012) 38-44

#### 4.2.4. Conclusions

In this work, the importance of internal microstructure on TiO<sub>2</sub>-containing cement-based mortars in the photocatalytic oxidation of NO<sub>x</sub> gases was assessed. Six samples of mortars containing the same amount of cement (14%) and TiO<sub>2</sub> (1%) were prepared by changing the amount and type of sand used in their formulation and the water/cement ratio. The PCO efficiency was studied for each sample and related with the particle size distribution, the degree of cement hydration, and microstructure, which were assessed via internal porosity after curing for variable lengths of time. The results of the analyses allowed the following conclusions to be drawn:

- The mean pore diameter in cured mortars decreased and the porosity increased when raw materials with lower particle size were used. The pore size distribution changed moderately with the curing time, which suggests that the main characteristics of the internal microstructure of a hardened mortar appear to be defined during the first stages of the setting process.
- The availability of active sites for the photocatalytic process was the key factor governing the oxidation of NO<sub>x</sub> gases and depends on the amount of TiO<sub>2</sub> at the surface (including the open porosity) and on the volume of pores accessible to NO<sub>x</sub> gases. We determined there was a direct relationship between PCO and the inverse of water loss coming from the cementitious hydrated compounds and from the adsorbed free water: the lower the water loss, the larger the PCO efficiency.
- The PCO efficiency was related to the microstructure of mortars, more specifically to the macroporosity: the larger the volume of macropores in the tested samples, the higher the PCO efficiency. The large macroporosity appeared as a consequence of the mixed raw materials and resulted in lower hydration product formation.
- The microstructure was related to the amount of TiO<sub>2</sub> present at the mortar surface. It was established that, in samples showing the lowest porosity, the setting progress resulted in the TiO<sub>2</sub> being embedded by newly-formed hydration compounds.
- After controlling the microstructure of the mortars using specific raw material formulations, the increase in the macropore population



yielded outstanding values of PCO efficiency, especially considering the low TiO<sub>2</sub> wt%.

In this study, the differences in PCO efficiency were as large as 24% between mortars prepared with the same raw materials and amount of photocatalyst. Achievement of good PCO efficiencies with low amounts of TiO<sub>2</sub> implies a considerable cost savings. Also, mortar porosity can be adjusted to optimise workability, which is worthy of consideration for practical applications.

### **Acknowledgments**

This work was funded by Junta de Andalucía (Group FQM-175 and P09-FQM-4764 Project from Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa) and also by the European Union (Programa Operativo FEDER de Andalucía 2007-13).





## 5. UTILIZACIÓN DE ADITIVOS FOTOCATALÍTICOS ALTERNATIVOS AL TiO<sub>2</sub> EN MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN

Hasta hace unos años, una gran cantidad de residuos procedentes de la actividad industrial en general iban a parar al medio ambiente, generando así importantes alteraciones del paisaje, contaminación de suelos y acuíferos y pérdida de recursos potenciales, dado que se desechaban ciertos elementos con capacidad de ser valorizados. Esto a su vez obligaba a consumir recursos naturales que, de otra manera, serían prescindibles, acentuándose aun más el efecto negativo sobre el medio.

Sin embargo, a medida que la sociedad del primer mundo ha ido alcanzando cierto nivel de bienestar, ha ido valorando recursos que mejoran su calidad de vida sin los cuales las perspectivas de futuro se verían fuertemente comprometidas, y entre estos recursos se encuentra el medio ambiente.<sup>1</sup>

El derecho constitucional a disfrutar de un medio ambiente adecuado para el desarrollo de las personas obliga a que los poderes públicos establezcan mecanismos eficaces para protegerlo y conservarlo. Este fin sólo puede alcanzarse procurando la compatibilidad de la actividad humana con la preservación del medio ambiente y, en este sentido, se ha hecho evidente para las administraciones públicas la necesidad de limitar los vertidos mediante el reciclado y reutilización de los residuos generados como uno de los medios para conseguirlo. Este cambio de mentalidad ha acabado por dar origen a la Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo del 19 de noviembre de 2008 sobre residuos, así como a su transposición a nivel nacional mediante la Ley 22/2011 del 28 de julio de residuos y suelos contaminados.

El reciclado y la valorización de residuos son, hoy por hoy, las vías con mayor potencial real, y sus beneficios no sólo se pueden medir en términos medioambientales, sino también desde un punto de vista técnico, y económico. De esta forma, la conciencia comercial de reciclado estimula que empresas grandes y pequeñas busquen soluciones alternativas hacia el reciclado y la valorización comercial de los residuos.

---

<sup>1</sup> J.M. Morán del Pozo, A. Juan Valdés, P.J. Aguado, M.I. Guerra, C. Medina, Informes de la Construcción 63 (2011) 89-95

### Utilización de residuos como materias primas en el sector de la construcción

Dentro de este marco de reciclado y valorización de residuos, en lo que a la industria de la construcción se refiere, ésta representa un sector muy indicado para absorber los de tipo sólido, debido a la gran cantidad de materias primas que utiliza, el gran volumen de productos finales que comercializa y la gran gama de aplicaciones sobre las que actúa, realizándolo mediante las siguientes vías:

a) Empleo de los residuos como material puzolánico<sup>2,3</sup>

Las puzolanas son materiales con alto contenido en sílice amorfa capaces de reaccionar en medio acuoso con hidróxido cálcico dando lugar a fases hidratadas análogas a las obtenidas en el fraguado del cemento. Si el residuo tiene actividad puzolánica puede sustituir parte del cemento o del material conglomerante, lo que proporciona ventajas adicionales económicas y medioambientales ya que se disminuye la cantidad de cemento que debemos utilizar.

b) Empleo de residuos como materia prima secundaria<sup>4,5</sup>

Consiste sustituir parte de las materias primas que se necesitan para fabricar los materiales de construcción (como por ejemplo utilizadas como agregados tales como cuarzo, piedra caliza y/o dolomítica) por residuos que tienen características similares en su composición. En este caso las principales ventajas del uso de los residuos radican en evitar su disposición en vertederos así como sus impactos asociados, en que se lleva a cabo la reducción en la explotación de canteras, y en que se disminuye el coste final del producto. Algunos ejemplos pueden ser las cenizas de piritas (Fe), lodos de papel ( $\text{CaCO}_3$ ), arenas de fundición ( $\text{SiO}_2$ ), etc. Con este tipo de actividad se evita al año la explotación de recursos naturales equivalentes a más de 1,3 años de una cantera tipo.

c) Empleo para valorización energética y reducción de las emisiones de  $\text{CO}_2$ .<sup>6,7</sup>

---

<sup>2</sup> D. Roy, Cem Concr Res 29 (1999) 249-54

<sup>3</sup> C. Shi, R.L. Day, Cem Concr Res 31 (2001) 813-8

<sup>4</sup> L. Sanchez, J. Morales, P. Ballester, I.Mármol, Cem Concr Res 37 (2007) 559-664

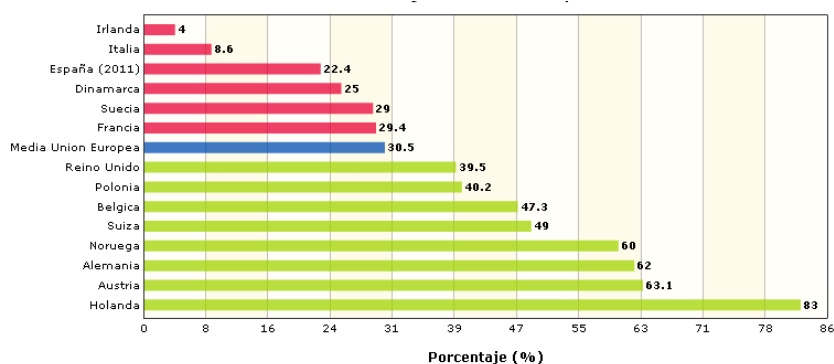
<sup>5</sup> T-Y. Tu, Y-Y. Chen, C-L. Hwang, Cem Concr Res 36 (2006) 943-50

<sup>6</sup> D. Fytili, A. Zabaniotou, Renew Sustainable Energy Rev 12 (2008) 116-40

<sup>7</sup> E.Worrell, N. Martin, L. Price, Energy 12 (2000) 1189-214.

En este caso se utilizan los residuos como sustitución del combustible convencional consumido durante un proceso de calcinación o calentamiento prolongado. Algunos de estos combustibles alternativos son los neumáticos fuera de uso, aceites usados, disolventes, residuos de madera, lodos de depuradora, pinturas, etc.

La valorización energética contribuye a disminuir las emisiones globales de CO<sub>2</sub> a la atmósfera. Además, cuando se utilizan residuos que son biomasa las emisiones de CO<sub>2</sub> no son computables porque el CO<sub>2</sub> emitido por la combustión de la biomasa está en equilibrio con la cantidad de CO<sub>2</sub> que toman las plantas del aire en el proceso de fotosíntesis, por lo que no se incrementa la cantidad de CO<sub>2</sub> atmosférico. Cabe destacar no obstante que, en el caso de España, el uso de estos combustibles alternativos no se encuentra muy extendido, y su empleo está por debajo de la media en la Unión Europea (Figura 1).<sup>8</sup>



**Figura 1** Grado de sustitución de combustibles fósiles por alternativos en la industria cementera de algunos estados europeos.<sup>9</sup>

#### d) Empleo de residuos para nuevas funcionalidades.<sup>10,11</sup>

Algunos residuos, por sus características, o con un tratamiento térmico o químico apropiado, pueden ser utilizados para dar una nueva

<sup>8</sup> [https://www.oficemen.com/reportajePag.asp?id\\_rep=1112](https://www.oficemen.com/reportajePag.asp?id_rep=1112) (página visitada por última vez 15-10-2015)

<sup>9</sup> Fundación CEMA. "Recuperación energética de residuos en la industria cementera". Información Técnica ([www.fundacioncema.org](http://www.fundacioncema.org)). (Página visitada por última vez 15-10-2015)

<sup>10</sup> J. Pera, R. Brumaza, J. Ambroise, Cem Concr Res, 27 (1997) 1513-22

<sup>11</sup> M. Sapiña, E. Jiménez-Relinque, M. Castellote, Environ Sci Pollut Res 21 (2014) 12091-8

funcionalidad al mortero. Algún ejemplo de este tipo de nuevas funcionalidades puede ser la transformación del residuo en pigmento para conferir color a un producto determinado.<sup>12</sup>

Por otro lado, al margen de las diferentes vías que acaban de ser expuestas a partir de las cuales la industria de la construcción utiliza los residuos, es una realidad que existe una gran variedad de éstos, de manera que el sector ha optado por realizar una clasificación de los mismos para su aplicación desde un punto de vista normativo. De este modo, los residuos quedan clasificados como:

- ❖ Regulados, son aquellos sobre los que ya existe una normativa vigente que indica las características y propiedades que tiene que tener tanto el residuo como el producto final. Los más destacados son:
  - Residuos municipales<sup>13,14</sup>
    - Plásticos.
    - Incineración de residuos sólidos urbanos.
  - Residuos de la industria metalúrgica<sup>15,16</sup>
    - Escorias de alto horno.
    - Escorias de acería.
    - Escorias de cobre.
    - Humo de sílice.
  - Residuos de la industria no metalúrgica<sup>17</sup>
    - Cenizas volantes procedentes de centrales térmicas.
    - Neumáticos fuera de uso.
  - Residuos de la Industria del carbón
    - Estériles del carbón.
  - Residuos procedentes de carreteras.

---

<sup>12</sup> I. Mármol, P. Ballester, S. Cerro, G. Monrós, J. Morales, L. Sánchez, *Cem Concr Compos* 32 (2010) 617-22

<sup>13</sup> T.R. Naik, S.S. Somgij, C.O. Huber, B.S. Brodersen, *Cem Concr Res* 35 (2005) 979-86

<sup>14</sup> K. L. Lin, C. Y. Lin, *Cem Concr Res* 35 (2005) 1999-2007.

<sup>15</sup> L.S. Pioro, I.L. Pioro, *Waste Manage* 24 (2004) 371-9

<sup>16</sup> L.E. García Medina, E. Orranti Borunda, A. Aguilar Elguézabal, *Mater Construcc* 281 (2006) 31-40

<sup>17</sup> M. del Río Merino, J. Santa Cruz Astorqui, M. González Cortina, *Constr Build Mater* 21 (2007) 1785-91.

- Residuos de pavimentos asfálticos.
- Residuos de pavimentos de hormigón.
- Residuos de plásticos procedentes de balizas de señalización.
- Residuos de dragados

En la Tabla 1 se resume el estado de desarrollo de algunas aplicaciones de varios residuos publicado por el CEDEX (Centro de Estudios y Experimentación de Obras Públicas).<sup>18</sup>

**Tabla 1** Aplicaciones de los residuos en el ámbito de la edificación y obra pública.

Material		A	B	C	D	E	F	G
Cenizas volantes de central térmica de carbón		●	■	●	●	■	○	
Humo de sílice			■			■		
Escorias de horno alto	Granulada		●			■		
	Cristalizada	●						
Escoria de acería de horno eléctrico	Negra	○				○		
	Blanca					○		
Residuos procedentes de la fabricación de hormigón preparado		●						●
Escombros de hormigón		●		○		●		
Escombros de mampostería		●			●			
Residuos de incineradoras urbanas	Cenizas volantes		○			○		
	Cenizas de hogar	○			○		○	
Lodos de depuradoras	Lodos						○	
	Cenizas de incineración		○	○			○	
Neumáticos fuera de uso (NFU)		○		○		●		

A: Áridos para hormigón, B: Adición al Hormigón, C: Mortero, D: Árido Ligero, E: Cemento, F: Ladrillo, G: Agua para hormigón.

●: Utilización habitual, ○: Utilización reducida pero con posibilidades reales, ■: Se ha realizado experimentación en laboratorio.

<sup>18</sup> I.M. Prados. Tesis Doctoral, *Preparación de nuevos morteros de construcción a partir de residuos industriales y basados en la cal como agente aglomerante*. Universidad de Córdoba (2010).



- ❖ No regulados, que son aquellos para los que aunque hay estudios experimentales que indican su viabilidad, aún no existe otra normativa que permita su incorporación masiva en los productos comerciales. Algunos ejemplos son:
  - Residuos de la industria agroalimentaria.<sup>19-22</sup>
    - Cascarilla de arroz.
    - Conchas de mejillón.
    - Cascaras de huevo.
    - Corteza del coco.
    - Ceniza volante procedente de biomasa.
  - Residuos industriales.
    - Limpieza del casco de los barcos.
    - Cascarilla de laminación de acero.
    - Lodos de corte de granito.
    - Lodos de la industria papelera

Por su parte, el uso de estos residuos no regulados generaría un mayor desarrollo local y sostenible, dado que el reciclaje de residuos permite, entre otras acciones:

- Una reducción significativa de las cantidades de residuo que son almacenados en vertederos.
- Una mejora en la consecución de las tasas de reciclado establecidas por ley.
- Facilita a la sociedad una herramienta complementaria para la gestión de sus residuos, ya que por un lado supondría una alternativa a medidas como la incineración de los mismos y, por otro, reduciría las inversiones necesarias al aprovechar instalaciones ya existentes como por ejemplo las fábricas de cemento. Así mismo, también podría dar lugar nuevas oportunidades de negocio.
- Conduce a una reducción en el uso de recursos no renovables.

---

<sup>19</sup> M. Cruz-Yusta, I. Mármol, J. Morales, L. Sánchez, Environ Sci Technol 45 (2011) 6991-6

<sup>20</sup> G. Deepa, K.S. Nair, Jagadish, A. Fraaij, Cem Concr Res 36 (2006) 1062-71

<sup>21</sup> H. Zhoua, T.J.F. Luchini, N.M. Boroujeni, A.K. Agarwal, V.K. Goel, S.B. Bhaduri, Mater Sci Eng C, 50 (2015) 45-51

<sup>22</sup> G.A.M. Brasileiro, J.A.R. Vieira, L.S. Barreto, J Environ Manage 131 (2013) 228-38



En este capítulo del trabajo de investigación que se presenta se aborda por vez primera la transformación de residuos en materiales fotocatalizadores. Aprovechando la experiencia de los directores de esta Tesis en la valorización de residuos, así como la sinergia del grupo de investigación con empresas líderes en la gestión de residuos (FCC Ámbito) y del sector de la construcción (Grupo Puma),<sup>24</sup> se planteó la viabilidad de buscar residuos con potencial contenido en materiales semiconductores, básicamente óxidos de hierro. En este sentido se ha desarrollado una investigación pionera a nivel mundial en el ámbito de estudio, cuyos resultados han sido publicados en la revista ChemsusChem, una de las revistas líderes en su área de investigación.

---

<sup>24</sup> <http://www.grupopuma.com/index.php/es-ES> (página visitada por última vez 15-10-2015)

## 5.1. Use of industrial waste for the manufacturing of sustainable building materials

### CHEMSUSCHEM

---

DOI: 10.1002/cssc.201100552

## Use of Industrial Waste for the Manufacturing of Sustainable Building Materials

Rafael Sugrañez,<sup>[a]</sup> Manuel Cruz-Yusta,<sup>[a]</sup> Isabel Mármol,<sup>[b]</sup> Francisco Martín,<sup>[c]</sup> Julián Morales,<sup>[a]</sup> and Luis Sánchez<sup>z\*</sup><sup>[a]</sup>

---

[a] *R. Sugrañez, Dr. M. Cruz-Yusta, Dr. J. Morales, Dr. L. Sánchez*  
*Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química*  
*Universidad de Córdoba*  
*Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, 14071-Córdoba (Spain)*  
*Fax: 34-957-218621*  
*E-mail: luis-sanchez@uco.es*

[b] *Dr. I. Mármol*  
*Grupo Puma S.L.*  
*Avda. Agrupación Córdoba nº 17, Córdoba (Spain)*

[c] *Dr. F. Martín*  
*Departamento de Ingeniería Química*  
*Universidad de Málaga*  
*Campus de Teatinos, Facultad de Ciencias, 29071-Málaga (Spain)*

**Abstract**

Presently, appropriate waste management is one of the main requisites for sustainable development; this task is tackled by the material construction industry. The work described herein is focused on the valorization of granite waste through incorporation, as a filler-functional admixture, into cement-based mortar formulations. The main components of the waste are SiO<sub>2</sub> (62.1%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (13.2%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10.1%), and CaO (4.6%). The presence of iron oxides is used to develop the photocatalytic properties of the waste. Following heating at 700°C, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> forms in the waste. The inclusion of the heated sample as a filler admixture in a cement-based mortar is possible. Moreover, this sample exhibits a moderate ability in the photodegradation of organic dye solutions. Also, the plastering mortars, in which the heated samples have been used, show selfcleaning properties. The preparation of sustainable building materials is demonstrated through the adequate reuse of the granite waste.

**Keywords:**

Iron, Photochemistry, Sustainable Chemistry, Waste Prevention

### 5.1.1. Introduction

Sustainable development is gaining importance in the chemical industry. It encompasses social, environmental and economical aspects. In a recent report, sustainable development has been translated into four basic categories: resources, wastes, hazards and costs.<sup>1</sup> In the case of wastes, the strategies for reducing their impact can be summarized in the priority sequence of reduction, reuse and neutralization. In this sense, new efforts must be made, and the valorization of industrial wastes would not only be limited to their reutilization as mere substitutes of standard raw materials. Moreover, new added value could be developed for the manufactured materials through an appropriate treatment of the reused wastes.<sup>2,3</sup> Therefore, the sustainable production of materials must be addressed in the effective recycling of chemicals/by-products as well as in the preparation of new materials that will provide new benefits for people and the environment.

The construction industry is one of the best targets of solid waste reconversion by virtue of the large amounts of raw materials it consumes and the large volume of final products. A variety of waste materials, including construction rubble,<sup>4</sup> tyre rubber ash,<sup>5</sup> blast furnace slag,<sup>6</sup> silica fume,<sup>7</sup> fly ash,<sup>8,9</sup> or biological limestone,<sup>10</sup> have been successfully tested in the preparation of mortars with proven advantages and beneficial effects over existing alternatives. Most of the new binder/aggregate admixtures improve the mechanical properties of mortar and allow the proportion of cement added to mortar to be reduced. Nevertheless, none of them provide additional functionalities to these products.

Conversely, there is great interest in the construction industry concerning the preparation of sustainable materials. This is a consequence of current circumstances: i) the production of cement is responsible for 5% of the World's CO<sub>2</sub> emissions and thus has a negative social impact, and ii) the focus of the present economic crisis demands that new attractive

---

<sup>1</sup> J.P. Lange, *ChemSusChem* 2 (2009) 587-92

<sup>2</sup> B. Baruwati, R.S. Varma, *ChemSusChem* 2 (2009) 1041-4

<sup>3</sup> A. Caballero, L. Hernán, J. Morales, *ChemSusChem* 4 (2011) 658-63

<sup>4</sup> J.L. Álvarez Cabrera, F. Urrutia, D. Lecusay, A. Fernández, *Mater Contr* 47 (1997) 43-8

<sup>5</sup> N.M. Al-Akhras, M.M. Smadi, *Cem Concr Compos* 26 (2004) 821-6

<sup>6</sup> T.Cerulli, C. Pistolesi, C.Maltese, D. Salvioni, *Cem Concr Res* 33 (2003) 1375-83

<sup>7</sup> G.A. Rao, *Cem Concr Res* 33 (2003) 1375-83

<sup>8</sup> G.Li, X. Wu, *Cem Concr Res* 35 (2005) 1128-1134

<sup>9</sup> M. Cruz-Yusta, I.Mármol, J.Morales, L.Sánchez, *Environ Sci Technol* 45 (2011) 6991-6

<sup>10</sup> P. Ballester, I. Mármol, J. Morales, L.Sánchez *Cem Concr Res* 37 (2007) 559-64

products should be produced. Recently, the ability of building materials to act as self-cleaning and self-depolluting materials, with very interesting applications in the fields of cultural heritage and environment, has been reported.<sup>11</sup> Thus, these materials are currently used to combat environmental urban pollution.<sup>12,13</sup> The above mentioned properties are obtained by the inclusion of TiO<sub>2</sub> (mainly in the anatase phase) as photocatalytic raw material which, under solar irradiation, induces the photocatalytic oxidation/degradation of organic/inorganic pollutants on the surface. The inherent properties of TiO<sub>2</sub> – safe, chemically stable and high photocatalytic activity compared to other metal oxides and compatible with traditional construction materials – explain its use in photocatalytic building materials. Nevertheless, the cost of TiO<sub>2</sub> is higher than that of the raw materials used in construction including, cement, sands or fillers. This precludes its extensive use and, therefore, promising applications using this type of materials will be limited.

As an alternative, iron oxide is an interesting photocatalytic and inexpensive metal oxide. Hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) is the most stable iron oxide with n-type semiconducting properties under ambient conditions. Even though its photocatalytic activity is lower than that of the anatase phase, this oxide can absorb visible light (2.2 eV band gap).<sup>14</sup> The photocatalytic property of TiO<sub>2</sub> can only be activated by ultraviolet light of wavelengths shorter than 387 nm, due to its large band gap (3.2 eV). Thus, TiO<sub>2</sub> can only utilize 4-5% of the overall energy of the sunlight.<sup>15,16</sup> Therefore, the optical absorption ability of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> over a wider wavelength range could lead to an enhanced performance of the photocatalytic processes in which it is involved. Conversely, iron oxides can also be obtained as byproducts in several industrial processes, for example, steelworks and cleaning operations in the navy industry.

An interesting waste containing a considerable amount of iron oxide is produced in the granite cutting industry. This type of industrial activity produces large amounts of waste, either solid (generated during extraction) or sludge (produced during transformation processes). Managing large

---

<sup>11</sup> J. Chen, C.S. Poon, *Build Environ* 44 (2009) 1899-906

<sup>12</sup> A. Strini, S. Cassese, L. Schiavi, *Appl Catal B: Environ* 61 (2005) 90-7

<sup>13</sup> G. Hüsken, M. Hunger, H.J.H. Browsers, *Build Environ* 44 (2009) 2463-74

<sup>14</sup> K. Sivula, F. Le Formal, M. Grätzel, *ChemSusChem* 4 (2011) 432-49

<sup>15</sup> F. Yang, Y. Takahashi, N. Sakai, T. Tatsuma, *J Mater Chem* 21 (2011) 2288-93

<sup>16</sup> L. Wan, Y. Gao, X-H. Xia, Q-R. Deng, G. Shao *Mater Res Bull* 46 (2011) 442-6

amounts of sludge can be rather problematic for its producers, who must find appropriate places for storage and deposition. Therefore, incorporating waste into other industrial processes could lead to a reduction of management costs and open up new business opportunities. The iron oxide contained in the waste (arising from granite cutting with steel blades and abrasive metallic shot) can be used to prepare a raw material with potential photocatalytic properties.<sup>17</sup>

This work is focused on the valorization of granite wastes (GW) for the production of sustainable building materials, more specifically cement-based mortars. The chemical and mineralogical characteristics of the pristine GW, the photocatalytic properties of the studied materials, and the physico-mechanical and self-cleaning properties of the newly formulated mortar are studied.

---

<sup>17</sup> S. Kakuta, T. Abe, *J Mater Sci* 44 (2009) 2890-8

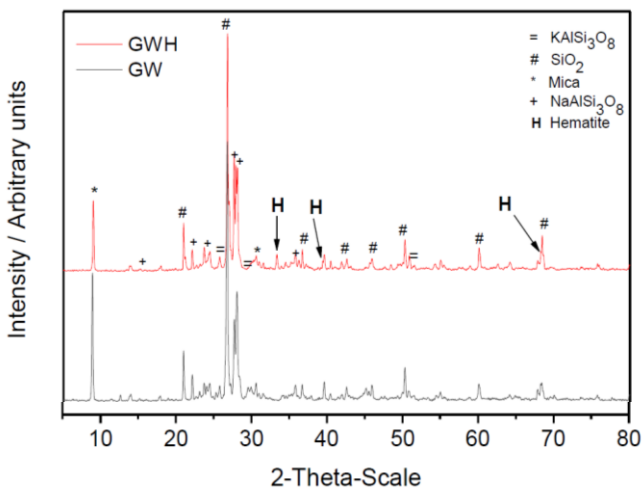


## 5.1.2. Results and discussion

### Waste characterization and transformation

The GW sample studied was selected from sludge wastes with the highest iron content. The main components of the wastes were  $\text{SiO}_2$  (62.1%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (13.2%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (10.1%) and  $\text{CaO}$  (4.6%). Iron in the waste comes from the granite itself and is primarily the result of the granite cutting practice, where an aqueous slurry consisting of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , stone powder, and hard iron shot is continuously pumped and wets granite block slits.

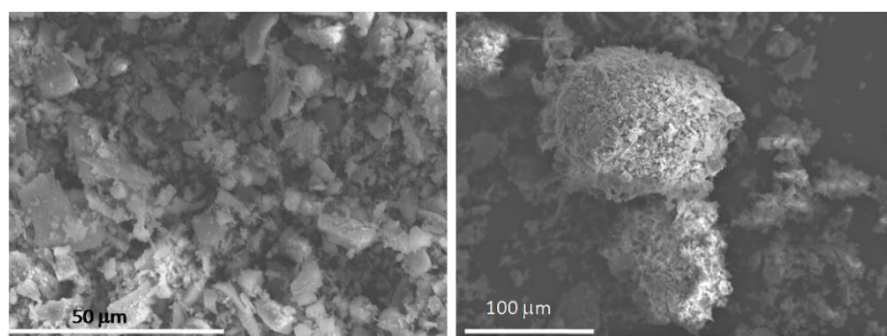
The characteristic XRD pattern for GW sample is shown in Figure 1. Quartz ( $\text{SiO}_2$ ), sodium feldspar ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) and mica were present as the main mineral phases; potassium feldspar ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), biotite and calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) were minor compounds. Despite the considerable iron content determined by using X-ray fluorescence (XRF) analysis, no peaks for Fe,  $\text{FeO}(\text{OH})$ , or  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  phases were detected, probably because of their poor crystallinity. Nevertheless, the sample was sensitive to magnetization; this is evidence of the presence of iron oxides. Considering the mechanical abrasion process and the high basic aqueous media used to cut the granite, it is reasonable to accept the presence of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) or maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) phases in the GW sample.



**Figure 1** XRD pattern for pristine (GW) and heated at 700°C (GWH) granite waste.

The particle size of GW, determined through laser diffraction measurement, ranged from 0.1 to 140  $\mu\text{m}$ , with a symmetrical bimodal distribution of particles higher or lower than 20  $\mu\text{m}$ . The contribution of particles greater than 20  $\mu\text{m}$  is mainly due to the presence of iron oxides phases. Overall, the GW waste exhibited a similar particle size distribution as the  $\text{CaCO}_3$  mortar filler, which was used as the standar filler in the mortar studied; thus, the respective particle size distribution overlapped approximately. 80%. This justifies the use of GW waste as filler in the formulation of cement-based mortar, as previously stated by our group.<sup>18</sup>

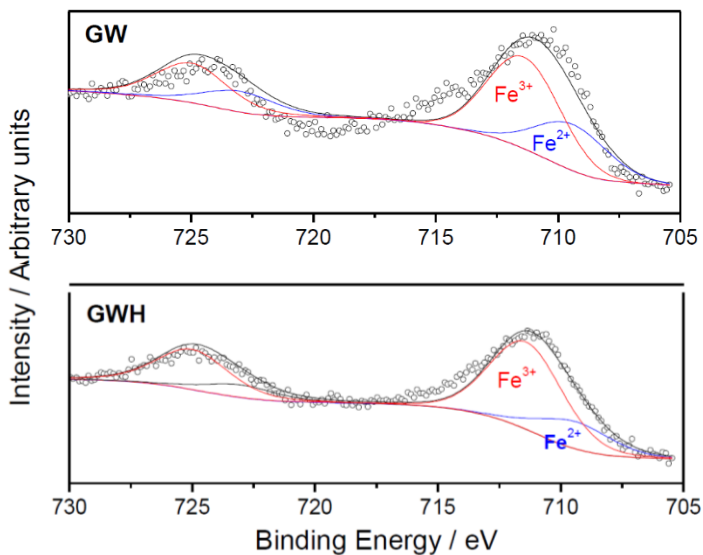
To obtain an added-value admixture for building materials, the development of the photocatalytic properties in GW was studied. The waste was thermally treated at low temperature for 4 h at 700°C to enrich its  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  content. From here on, this sample is designated as GWH. As revealed by the XRD patterns, this treatment produced crystalline iron oxides (Figure 1). In addition to the diffraction lines assigned to quartz and feldspar as the main phases, hematite peaks were also apparent; this phase is responsible for the reddish colour of the GWH sample. Moreover, slight changes in the particle size distribution were observed. The sizes for GWH were between 140 and 400  $\mu\text{m}$ . This size increase is attributed to the crystallization of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in large aggregates as observed by performing SEM (Figure 2), which is in agreement with that reported in reference 18.



**Figure 2** Detailed SEM images of granite waste before (left) and after (right) heating at 700°C.

<sup>18</sup> I.Mármol, P. Ballester, S. Cerro, G. Monrós, J. Morales, L. Sánchez, *Cem Concr Compos* 32 (2010) 17-22

To attain a deeper insight into the chemical composition of iron oxides, the GW and GWH samples were characterized by using XPS surface analysis (Figure 3). The Fe 2p spectra exhibited broad  $2p_{1/2}$  and  $2p_{3/2}$  signals which can be assigned to two different oxidation states:  $\text{Fe}^{3+}$  (711.6 eV) and  $\text{Fe}^{2+}$  (709.7 eV).<sup>19</sup> Also, the shake-up satellite structure provides independent, qualitative/quantitative estimation of the relative concentrations of both oxidation states.<sup>20</sup> The existence of both states in the pristine GW sample is in agreement with the above-commented consideration about the existence of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  phase, apart from  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



**Figure 3** XPS Fe 2p core-level spectra for GW and the GWH samples.

A high decrease in the intensity of the  $\text{Fe}^{2+}$  signal was observed for the GWH sample as a consequence of magnetite to hematite transformation, which agrees with the apparition of the reddish color in the GWH sample [chromaticity coordinates (CIELAB)  $a^* = 10.21$ ,  $b^* = 24.25$ ]. The XPS data indicated that a higher temperature and longer heating time would be necessary for the complete transformation into hematite, the most

<sup>19</sup> J.Morales, L.Sánchez, F.Martín, F.Berry, X. Ren, J. Electrochem Soc 152 (2005) A1748-54

<sup>20</sup> T.-C. Lin, G.Seshadri, J.A. Kelber, Appl Surf Sci 119 (1997) 83-92

interesting photocatalytic iron oxide phase. However, this smooth thermal treatment was selected based on energy saving criteria.

Finally, the inclusion of GWH as admixture in the cement-based mortar was studied. Table 1 shows the percent composition of the mortars studied. In the case of mortar M2, the  $\text{CaCO}_3$  filler was completely replaced by GWH. A decrease in the compressive strength values measured from mortar M1 ( $27.0 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ) to mortar M2 ( $22.5 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ), after 28 days of curing, was observed. The GWH sample showed an increase in the population of coarser particles in comparison to that of GW or  $\text{CaCO}_3$ . Thus, its inclusion in the mortar formulation must slightly alter its microstructure during the setting period, which explains the differences observed for the compressive strength. Nevertheless, the compressive strength values for mortar M2 are in agreement with that required for this type of product in UNE-EN 998-1,<sup>21</sup> confirming as plausibility of the valorization the GWH waste in cement based mortars.

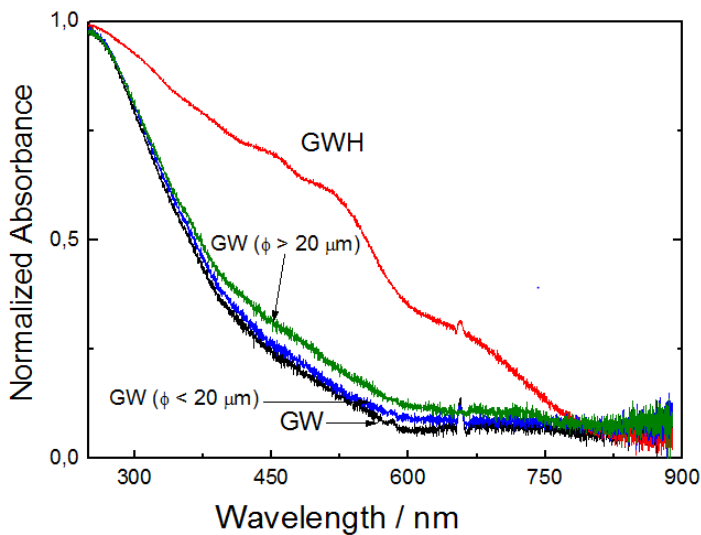
**Table 1** Composition of the studied mortars.

	M1	M2	M3	M4	M5	M6
Dolomite	77	77	77	77	77	77
Cement	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5
$\text{CaCO}_3$	9.5	-	9.5	-	-	-
GWH	-	9.5	-	9.5	9.5	9.5
$\text{TiO}_2$	-	-	0.4	0.4	0.3	0.2

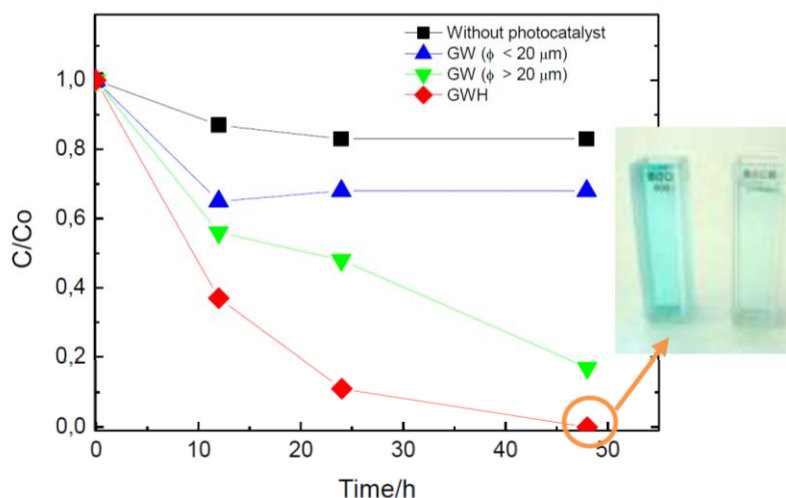
<sup>21</sup> UNE-EN-998-1, European Committee for Standardization (2010)

### Photocatalytic properties

The visible-light spectra for GW and GWH samples are shown in Figure 4. The spectrum of GWH, with bands located at  $\lambda = 290$  (strong band), 453, 518 and 670 nm, was similar to that registered for standard hematite powder. The GW sample also showed a weak absorption in the visible range, mainly due to the presence of amorphous iron oxides. Differences in the intensity were observed when the GW powders were fractionated into aliquots of particles with sizes higher or lower than  $20 \mu\text{m}$ , for which a 15 and 6% iron oxide content were measured, respectively. Thus, the sample richer in iron oxides (fractionated with particles  $> 20 \mu\text{m}$ ) showed a higher absorbance indicating that the absorption ability is proportional to the content of iron oxide. Nevertheless, the necessity of enriching the sample in hematite content through thermal treatment, to increase the optical absorbance in the sample, is clearly stated. This will enhance the photocatalytic properties of the waste, as shown in Figure 5.



**Figure 4** UV/Vis normalized absorbance spectra from reflectance at normal incidence for GW (whole, coarsest, and thinnest particle fraction) and GWH samples.



**Figure 5** Degradation of methylene blue dye in water solution without photocatalyst (photolysis) and with photocatalytic samples (GW and GWH).

The photochemical degradation of organic methylene blue dye (MB) exposed to sunlight irradiation was used as a model to analyze the photocatalytic property of the GW or GWH waste. Even though the MB dye spontaneously degrades by sunlight irradiation, the ability of these wastes to promote the oxidation of MB through a photocatalytic process was observed. The dye concentration decreased more rapidly with time when the sample was rich in iron oxides, more specifically hematite. Thus, for the GWH sample, the MB dye completely degraded after 48 h (Figure 5, see inset image). The degradation can be explained by considering the existence of a photocatalytic process. Thus, the photoactive material (in our case, GWH powder) decomposed water to generate  $\text{OH}\cdot$  and  $\text{O}^{2-\cdot}$  radicals. These species are highly reactive oxidation agents towards organic compounds and are able to mineralize them.<sup>22</sup> The presence of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  oxide, a conventional photocatalyst under visible-light irradiation,<sup>17</sup> in the GW and GWH wastes explains the photochemical reaction observed in the MB aqueous solution.

The implementation of photocatalysts in building materials involves additional benefits such as the self-cleaning of pollutants attached on the surface or the depolluting action over the environmental air pollutants. In

<sup>22</sup> M. Haneko, I. Okura, *Photocatalysis: Science and Technology*. Editorial Springer (2002)

this sense, we evaluated the degradation of rhodamine-B dye (RhB) as an organic compound on the surface of mortar specimens containing GWH as filler/photocatalyst admixture.<sup>23</sup> A series of mortars were prepared (Table 1) to compare the photocatalytic ability of this admixture, GWH, with that of TiO<sub>2</sub> Degussa P25, the standard additive used in photocatalytic building materials.<sup>11</sup> Table 2 shows the mortar specimens stained with RhB, before and after 26 hours of sunlight irradiation. The stain remains unaltered for the specimen M1, without photocatalyst, whereas it toned down after irradiation for specimens M2-M6. The differences in color were more evident for the white specimen, whereas it was more difficult to observe for the reddish ones containing the GWH admixture. Nevertheless, to perform a quantitative evaluation of the RhB dye photodegradation the  $a^*$  color parameter was measured. The values for the  $R_{26}$  index, which denotes the decrease of red color after 26 hour of sunlight irradiation and, by consequence, the dye degradation (see the Experimental Section) are gathered in Table 2. From these values, a slow photocatalytic process was observed in mortar M2, where only GWH was present. As expected, the TiO<sub>2</sub> acts as an efficient photocatalyst (mortar M3,  $R_{26} = 32.7\%$ ). Interestingly, this value is similar to those observed for mortars with TiO<sub>2</sub> and GWH. The M4 mortar exhibited the best  $R_{26}$  value, in agreement with its higher content of photocatalytic compounds. However, the values for mortar M5 and M6 were not so different to that of mortar M3, despite the amount of added TiO<sub>2</sub> being drastically reduced by 25 and 50%, respectively. Thus, a synergistic photocatalytic activity was expected in mortars M4-M6, mainly ascribed to the optical absorption ability of TiO<sub>2</sub> and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the longer wavelength region.<sup>24,25</sup> Even though the photocatalytic process observed was slow, the proposed construction material has an interesting application in the aesthetic aspect of buildings. In this sense, the photocatalytic action must not be necessarily fast, as the contamination of the product by environmental pollutants occurs slowly over the course of time<sup>26</sup>.

---

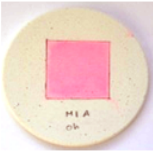
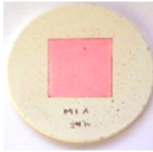
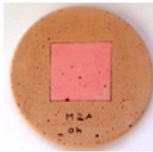
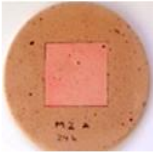
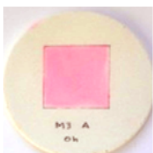
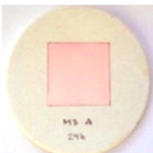
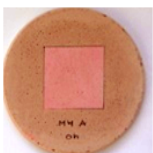
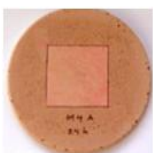

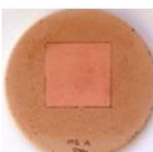
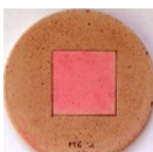
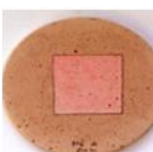
<sup>23</sup> B. Ruot, A. Plassais, F. Olive, L. Guillot, L. Bonafous, Sol Energy 83 (2009) 1794-801

<sup>24</sup> S.Kuang, L. Yang, S. Luo, Q. Cai Appl Surf Sci 255 (2009) 7385-88

<sup>25</sup> H. Liu, H.K. Shon, X. Sun, S. Vigneswaran, H. Nan Appl Surf Sci 257 (2011) 5813-9

<sup>26</sup> P. Carmine, G.L. Guerrini, WO 2009/013338A1 (2009)

**Table 2** RhB photodegradation in the studied mortars.

Mortar	Irradiation time /h		R <sub>26</sub> / %
	0	26	
M1			-
M2			17.38
M3			32.7
M4			38.1
M5			27.8
M6			26.2



### 5.1.3. Conclusions

The composition of granite sludge wastes, the main components of which are  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , and CaO-based compounds, together with their small particle size warrant their use by the mortar industry. A considerable amount of iron oxides,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , enables the development of photocatalytic properties. The thermal treatment of this waste leads to its enrichment in  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , an iron oxide with n-type semiconducting properties under ambient conditions.

The GWH waste can be used as an admixture by replacing the  $\text{CaCO}_3$  filler in cement-based mortars. Moreover, this sample exhibits a moderate ability in the photodegradation of organic-dye solutions. The plastering mortars with GWH exhibit self-cleaning properties, which are enhanced by the presence of  $\text{TiO}_2$  as a photocatalytic addition.

The adequate treatment of an industrial waste leads to the preparation of a sustainable building material, avoiding the landfill disposal of waste and the use of natural raw material as  $\text{CaCO}_3$ , and promoting the photocatalytic property as a new added value in the final product. Moreover, the synergy observed for the mutual  $\text{TiO}_2$  and  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  photocatalytic action will allow a reduction in the required amounts of the  $\text{TiO}_2$ , a very expensive additive used in the new generation of building materials.

#### 5.1.4. Experimental Section

Granite waste (GW) samples were supplied by *Granitos de los Pedroches S.A.* (Córdoba, Spain), a company primarily engaged in ornamental rock cutting and polishing. A large number of GW samples (more than thirty, equivalent to one month's worth of production) were studied. The as-received GW samples were dried at  $110^\circ\text{C}$  to constant weight. To homogenize particle size, the samples were hand milled and passed through a 0.1 mm sieve before use as mortar filler.

The chemical composition of each GW sample was determined by performing XRF analysis using a Philips PW2404 X-ray spectrometer. The mineralogical characterization and identification of crystalline phases was performed by using XRD using a Siemens D5000 X-ray diffractometer with  $\text{CuK}_\alpha$  radiation. Particle size distribution was determined by performing laser diffraction using a Mastersizer 2000 LF from Malvern Instruments. SEM images were obtained by using a Jeol JMS-6400 microscope.

XPS were recorded using a Physical Electronics PHI 5700 spectrometer, using non-monochromated Mg Ka ( $1253.6\text{ eV}$ ,  $15\text{ kV}$ ,  $300\text{ W}$ ) and  $4\text{ KeV}$  Ar ion etching. Binding energies were corrected against that for C 1s at  $284.8\text{ eV}$ . Samples were never Ar etched for more than 1 min. Spectral data were processed by using the PHI-ESCA V8.0c and Multipack software, both from Physical Electronics.

The measurements of reflectance at normal incidence were performed directly on slightly compacted samples using a USB4000 spectrometer of OCEAN-Optics, a reflection/backscattering probe, and a diffuse reflectance standard (Spectralon).

A plastering mortar (UNE-EN-998-1)<sup>27</sup> was studied to evaluate the use of the thermally treated granite waste (GWH) sample as filler admixture. The components used to prepare the standard mortar were Portland B1 52.5 N cement; white dolomite sand; and limestone ( $\text{CaCO}_3$ , as filler). The composition of the mortar, with different filler or  $\text{TiO}_2$  addition, is shown in Table 1. Water/mortar ratios of 0.16 (mortar M1), 0.18 (mortar M2) and 0.2 (mortars M3 to M6), resulted in appropriate consistency ( $177 \pm 3\text{ mm}$ , spread diameter of fresh mortar; UNE-EN 1015-3)<sup>27</sup> and acceptable workability. All samples were cured at  $25^\circ\text{C}$  and 50–90% relative humidity (RH). Compressive

---

<sup>27</sup> UNE-EN 1015-3, European Committee for Standardization (2000)

strength tests (UNE-EN 1015-11)<sup>28</sup> were performed on prismatic specimens of size 40 x 40 x 160 mm that were examined after 28 days of curing.

The photochemical degradation of organic dyes exposed to artificial sunlight (250 W high-pressure mercury lamp) was used as a model to analyze the photocatalytic property of the GW or GWH, alone and mixed with the mortar. In the former case, the waste (25 mg) was dispersed by continuous stirring in methylene blue aqueous solution (MB, blue dye, 0.1 nM, 50 mL). After irradiation, aliquots (4 mL) were sampled at the given time intervals, centrifuged to remove the catalysts, and analyzed on a Helius Gamma spectrophotometer. The degradability of MB is represented by  $C/C_0$ , where  $C_0$  and  $C$  denote the main absorption peak intensities of MB at  $\lambda = 660$  nm before and after irradiation.

To evaluate the photocatalytic activity of a mortar with GWH filler, the specimens were stained on surface with a rhodamine-B ethanol solution (RhB, red dye, 0.1 mM).<sup>29</sup> The specimens were irradiated for 26 h. The variations in color during light exposure were measured by using a CM-3500d chroma-meter from Minolta (4 cm diameter spot size). The results were expressed with the CIE  $L^*$ ,  $a^*$  and  $b^*$  color parameters.  $L^*$  was the lightness axis [black (0)  $\rightarrow$  white (100)],  $a^*$  the green (-)  $\rightarrow$  red (+) axis and  $b^*$  the blue (-)  $\rightarrow$  yellow (+) axis. RhB applied to the materials gave an initial pink colour; only the colour parameter  $a^*$  was considered; its initial value was  $a_0^*$ . The degradability of RhB is represented by  $R_{26}$  index:  $R_{26} = [a^*(0 \text{ h}) - a^*(26 \text{ h}) / a^*(0 \text{ h})] \times 100\%$ ; where  $a^*(0 \text{ h})$  and  $a^*(26 \text{ h})$  denote the value of  $a^*$  before and after 26 h irradiation.<sup>29</sup> As the discoloration of the red dye was affected for its direct photolysis,<sup>23</sup> this was previously estimated before to calculate  $R_{26}$ . In the case of mortars with GWH exhibiting a reddish color, the  $a^*$  value measured without the RhB stain was used to calculate the  $R_{26}$  index.

## Acknowledgements

This work was funded by Junta de Andalucía (Group FQM-175 and P09-FQM-4764 project) and European Union (Andalucía 2007-13 FEDER Operative Program). The authors thank technical support provided by Grupo Puma S.L.

---

<sup>28</sup> UNE-EN 1015-11, European Committee for Standardization (1999)

<sup>29</sup> UNI 11259, Ente Nazionale Italiano di Unificazione (2008)





## 5.2. Preparation of sustainable photocatalytic materials through the valorization of industrial waste

CHEM SUS CHEM  
FULL PAPERS



DOI: 10.1002/cssc.201300449


### Preparation of Sustainable Photocatalytic Materials through the Valorization of Industrial Wastes

Rafael Sugrañez,<sup>[a]</sup> Manuel Cruz-Yusta,<sup>[a]</sup> Isabel Mármol,<sup>[b]</sup> Julián Morales,<sup>[a]</sup> and Luis Sánchez<sup>\*[a]</sup>

---

[a] R. Sugrañez, Dr. M. Cruz-Yusta, Dr. J. Morales, Dr. L. Sánchez  
Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química  
Universidad de Córdoba  
Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, 14071-Córdoba (Spain)  
Fax: (+ 34) 957-218621  
E-mail: luis-sanchez@uco.es

[b] Dr. I. Mármol  
Grupo Puma S.L.  
Avda. Agrupación Córdoba n° 17, Córdoba (Spain)

 Supporting Information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201300449>.

**Abstract**

A new added value material was developed from wastes to aim for appropriate waste management and sustainable development. This paper reports the valorization of industrial sandblasting operation wastes (SOW) as new photocatalytic materials. This waste is composed of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (60.7%),  $\text{SiO}_2$  (29.1%) and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (3.9%) as the main components. The high presence of iron oxides was used to develop photocatalytic properties through their thermal transformation into  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . The new product, SOW-T, exhibited good behavior towards the photochemical degradation of organic dyes. The preparation of advanced photocatalytic materials that exhibit self-cleaning and depolluting properties was possible by the inclusion of SOW-T and  $\text{TiO}_2$  in a cement-based mortar. The synergy observed between both materials enhanced their photocatalytic action. To the best of our knowledge, this is the first report that describes the use of transformed wastes base on iron oxide for the photochemical oxidation of  $\text{NO}_x$  gases.

**Keywords**

Iron, Photochemistry, Nitrogen Oxides, Sustainable Chemistry, Waste Prevention.

### 5.2.1. Introduction

Semiconductor photocatalysis is a promising means of air purification and wastewater treatment using solar energy. Thus, TiO<sub>2</sub> as the most promising photocatalyst has been widely studied because of its non-toxicity, strong oxidation power and chemical inertness. However, as a result of its large band gap (3.2 eV), the photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> can only be activated by UV light of wavelengths shorter than 387 nm. Thus, TiO<sub>2</sub> can utilize only 4-5% of the overall energy of sunlight.<sup>1,2</sup> In this context, several attempts have been made to sensitize TiO<sub>2</sub> to make use of the much larger visible fraction of sunlight. For example, N-, S-, and C-doped TiO<sub>2</sub> exhibit photocatalytic activities under visible light.<sup>3-7</sup>

Conversely, remarkable progress has been made on the fabrication of nanostructures with well-defined 2D and 3D assemblies, which exhibit improved selectivity and efficiency toward light energy conversion.<sup>8,9</sup> However, the high cost, low yield and complexity that accompany the methodology of their synthesis have limited the practical application of these approaches.

Therefore, it is a major challenge to develop low cost – preferably sustainable – photocatalytic materials. In this work, we investigated the valorization of wastes with new functionalities. In the case of wastes, as one of the four basic dimensions related with sustainable development, the strategies for reducing impact can be summarized in the priority sequence of reduction, reuse and neutralization.<sup>10</sup> In this sense, new efforts must be made and the valorization of industrial wastes should not only be limited to their reutilization as mere substitutes for standard raw materials. Moreover, new added value should be developed for manufactured materials through

---

<sup>1</sup> F. Yang, Y. Takahashi, N. Sakai, T. Tatsuma, *J Mater Chem* 21 (2011) 2288-93

<sup>2</sup> L.Wan, Y. Gao, X-H. Xia, Q-R. Deng, G. Shao, *Mater Res Bull* 46 (2011) 442-6

<sup>3</sup> Y. Nah, I. Paramasivam, P. Schmuki, *ChemPhysChem* 11 (2010) 2698-713

<sup>4</sup> G. Tian, Y. Chen, K. Pan, D. Wang, W. Zhou, Z. Ren, H. Fu, *Appl Surf Sci* 256 (2010) 3740-5

<sup>5</sup> F. Yang, Y. Takahasi, N. Sakai, T.Tatsuma, *J Mater Chem* 21 (2011) 2288

<sup>6</sup> A. Lisachenko, R. Mikhailov, L. Basov, B. Shelimov, M. Che, *J Phys Chem C* 111 (2007) 14440-7

<sup>7</sup> L. Zhao, X. Chen, X. Wang, Y. Zhang, W.Weii, Y. Sun, M. Antonietti, M. Titirici, *Adv Mater* 22 (2010) 3317-21

<sup>8</sup> Y. Zeng, X. Wang, H. Wang, Y. Dong, Y. Ma, J. Yao, *Chem Commun* 46 (2010) 4312-4

<sup>9</sup> J. Zhuang, Q. Tian, H. Zhou, Q. Liu, P. Liu, H. Zhong, *J Mater Chem*

<sup>10</sup> J-P. Lange, *ChemSusChem*, 2 (2009) 587-92



the appropriate treatment of reused wastes<sup>11,12</sup> and, more specifically, by developing their photoactive behavior.<sup>13,14</sup>

The construction industry is one of the best targets for solid waste reconversion because of the consumption of large amounts of raw materials and the large volume of the final products. Recently, considerable interest has been aroused in the preparation of TiO<sub>2</sub>-containing cementitious materials with the objective of commercializing new self-cleaning and depolluting materials.<sup>15-17</sup> The presence of nitrogen oxides (NO<sub>x</sub> = NO + NO<sub>2</sub>) in the atmosphere is a major concern for modern society because of the adverse effects of these compounds on human health. TiO<sub>2</sub>-containing materials are interesting thanks to their ability to promote photocatalytic oxidation (PCO) of these gases. Thus, by using TiO<sub>2</sub> as an efficient photocatalyst, NO<sub>x</sub> oxidation is easily promoted using only atmospheric O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O.<sup>18</sup> This simple mechanism is the basis for the preparation of depolluting building materials. An intense effort has been devoted to understand and enhance the PCO of NO<sub>x</sub> gases by using TiO<sub>2</sub>-containing cementitious materials in recent years.<sup>19-24</sup> Nevertheless, the cost of TiO<sub>2</sub> is higher than that of cement, sands and fillers, the raw materials used in construction. This precludes its extensive use and, therefore, the promising applications of this type of material will be limited in our cities.

An alternative to mitigate this shortcoming could be the preparation of a semiconductor photocatalyst from industrial wastes. Of the metal oxides that commonly appear in these wastes, Fe-based products are interesting because they could be transformed into photocatalytic materials.<sup>13</sup> Hematite

---

<sup>11</sup> B. Baruwati, R.S. Varma, *ChemSusChem*, 2 (2009) 1041-4

<sup>12</sup> A. Caballero, L. Hernán, J. Morales, *ChemSusChem* 4 (2011) 658-63

<sup>13</sup> R. Segráñez, M. Cruz-Yusta, I. Mármol, F. Martín, J. Morales, L. Sánchez, *ChemSusChem* 5 (2012) 694-9

<sup>14</sup> J. Matos, M. Rosales, A. García, C. Nieto-Delgado, J.R. Rangel-Mendez, *Green Chem* 4 (2011) 658-63

<sup>15</sup> J. Chen, C.S. Poon, *Build Environ* 44 (2009) 1899-906

<sup>16</sup> A. Strini, S. Cassese, L. Schiavi, 61 (2005) 90-7

<sup>17</sup> G. Hüsken, M. Hunger, H.J.H. Brouwers, *Build Environ* 44 (2009) 2463-74

<sup>18</sup> A. Folli, S.B. Campbell, J.A. Anderson, D.E. Macphee, *J Photoch Photobio*, 220 (2011) 85-93

<sup>19</sup> M.M. Ballari, M. Hunger, G. Hüsken, H.J.H. Brouwers, *Appl Catal B-Environ* 95 (2010) 245-54

<sup>20</sup> M. Lackhoff, N. Nestle, F. Dehn, R. Niessner, *Appl Catal B-Environ* 43 (2003) 205-16

<sup>21</sup> A. Folli, I. Pochard, A. Nonat, U.H. Jakobsen, A.M. Shepherd, D.E. Macphee, *J Am Ceram Soc* 93 (2010) 3360-9

<sup>22</sup> J. Chen, C.S. Poon, *J Environ Manage* 90 (2009) 3436-42

<sup>23</sup> M.M. Ballari, H. Hunger, G. Hüsken, H.J.H. Brouwers, *Catal Today* 151 (2012) 71-6

<sup>24</sup> T. Martinez, A. Bertron, E. Ringot, G. Escadeillas, *Build Environ* 46 (2011) 1808-16

( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) is the most stable iron oxide with n-type semiconducting properties under ambient conditions. Even though the activity of a photocatalyst depends on a variety of factors, which include features such as surface area, defects, irradiation condition, and pollutant to be destroyed, the redox and electronic characteristics inherent to hematite make its photocatalytic activity lower than that of the TiO<sub>2</sub> anatase. Thus, its valence band [VB; +2.48 V versus the normal hydrogen electrode (NHE) at pH 0]<sup>25</sup> is positioned in such a way that the redox potential of the VB hole is sufficient to promote the production of OH• radicals from H<sub>2</sub>O, which are suitable oxidizing agents for the degradation of most organic pollutant. However, the conducting band electron (CB; +0.33 V versus NHE)<sup>25</sup> is not sufficiently negative to reduce atmospheric O<sub>2</sub>, that is, O<sub>2</sub>/ O<sub>2</sub><sup>•-</sup>.<sup>26</sup> Moreover, its high electron-hole pair recombination rate and the poor charge-carrier mobility are additional limiting factors for the use of hematite as a photocatalyst.<sup>27</sup> The addition of electrocatalysts (eg., noble metals) deposited on the surface has been proposed to counteract these restrictions.<sup>28</sup> Nevertheless, there is a great interest in the study of hematite in potential applications for the photocatalytic degradation of pollutants in both water and air because of its absorption ability towards visible light (1.9–2.2 eV band gap).<sup>29,30</sup> On the other hand, iron oxides can also be obtained as by-products in several industrial processes, such as steelworks, and the granite cutting industry.

An interesting waste is that produced in the cleaning operations performed in shipyards. Fayalite, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, is a common material used as a sandblasting powder to clean the external surface of boats and ships, which explains the high content of Fe present in this waste. This type of industrial activity produces large amounts of solid wastes for which the management is rather problematic for the producers, who must find appropriate places for storage and deposition. Therefore, the incorporation of waste into other industrial processes could lead to a reduction in management costs and open new business opportunities. The content of iron oxide can be used to prepare a raw material with potential photocatalytic properties.

---

<sup>25</sup> Y. Xu, M.M.A. Schoonen, *Am Mineral* 85 (2000) 543-56

<sup>26</sup> R. Vinu, G. Madras, *J Indian Inst Sci* 90 (2010) 189-230

<sup>27</sup> N. T. Hahn, H. C. Ye, D. W. Flaherty, *ACS Nano* 4 (2010) 1977-86

<sup>28</sup> C. Baumanis, J. Z. Bloh, R. Dillert, D. W. Bahnemann, *J Phys Chem C* 115 (2011) 25442-50

<sup>29</sup> K. Sivula, F. Le Formal, M. Grätzel, *ChemSusChem* 4 (2010) 432-49

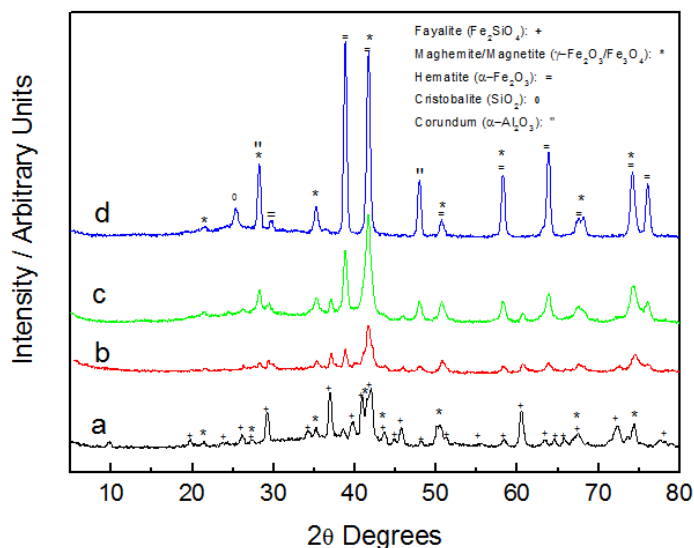
<sup>30</sup> W. Sun, Q. Meng, L. Jing, D. Liu, Y. Cao, *J Phys Chem C* 117 (2013) 1358-65

This work focused on the valorization of industrial sandblasting operation wastes (SOW) for the production of new self-cleaning and de-polluting materials, more specifically cementitious materials. The chemical, mineralogical and morphological characteristics of the pristine and transformed SOW together with their photocatalytic properties were studied. Moreover, we present for the first time the use of wastes for the preparation of materials that enhance the PCO of NO<sub>x</sub> gases.

## 5.2.2. Results and discussion

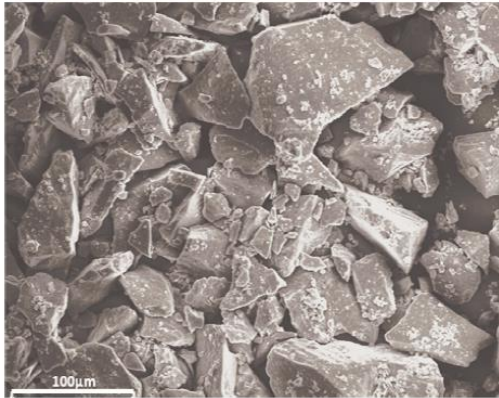
### Waste characterization and transformation

The studied wastes were generated from shipyard works during the cleaning of boat/ship hulls. With the aim of effectively remove scale and rust and minimize the production of mineral dust, the fayalite mineral is the preferred abrasive in sandblasting operations. A large number of SOW samples were studied, of which the common feature was a uniform composition. The SOW was composed of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (60.7%),  $\text{SiO}_2$  (29.1%) and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (3.9%) as the main components. Other minor components included  $\text{CaO}$  (1.64%),  $\text{MgO}$  (1.28%),  $\text{K}_2\text{O}$  (1.23%) and  $\text{Na}_2\text{O}$  (0.80%), the presence of which was consistent with a small amount of chlorides ( $640 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) and sulfates ( $415 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). The Fe/Si ratio of 2.08 was slightly higher than expected for the fayalite stoichiometry, which indicates that a certain amount of Fe came from the sandblasted steel. The chemical analysis was in agreement with the XRD pattern recorded for the SOW waste (Figure 1). Thus,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  and iron oxides ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) were present as the main crystalline phases. By contrast, the C content analysis revealed the existence of a minimal amount of organic material, approximately 0.58%.



**Figure 1** XRD patterns for pristine and heated waste: a) SOW, b) SOW-T600, c) SOW-T700 and d) SOW-T900

SEM images revealed SOW as a granular material composed of pseudo-polyhedral particles with diameters ranging from 5 to 150  $\mu\text{m}$  (Figure 2). The particle size distribution of SOW was confirmed by using the laser diffraction technique. The majority of particles were in the 10-100  $\mu\text{m}$  range (Figure S1)

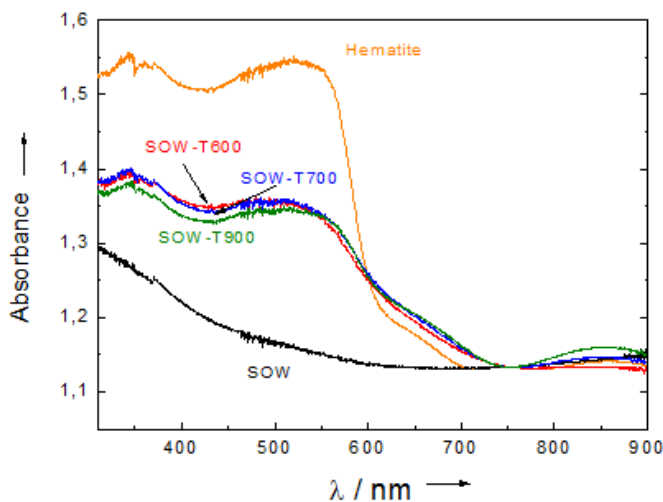


**Figure 2** SEM image of SOW waste as received.

To decompose the fayalite component in  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , the waste was thermally treated at temperatures of 600, 700 and 900°C for 4 h (hereafter designated as SOW-T samples SOW-T600, SOW-T700 and SOW-T900, respectively). Under these conditions,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  is transformed into  $\text{SiO}_2$  and iron oxides as revealed by the XRD patterns shown in Figure 1 b-d. In an air atmosphere,  $\text{Fe}^{3+}$  is stabilized at temperatures of approximately 600°C with the subsequent formation of  $\alpha$ - and  $\gamma$ -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (see Figure 1b). At higher temperatures (900°C), the enrichment of hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) is evident (Figure 1d). At this temperature, corundum ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and cristobalite ( $\text{SiO}_2$ ) were also detected. The thermal transformation did not alter the particle size distribution of the samples, but the particles became wrinkled on the surface (Figures S1 and S2). The pristine grey color changed to a reddish color upon heating (Figure S3).

The visible spectra of the SOW-T samples are shown in Figure 3. No absorption bands were observed in the case of SOW. However, the spectra of the SOW-T samples were similar to the spectrum registered for standar

hematite powder, the bands of which were located in 300-400, 450-600 (stronger band), and 600-750 nm regions.<sup>31</sup>



**Figure 3** Absorption spectra for SOW and SOW-T. The spectrum of pure  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  has been included for comparison.

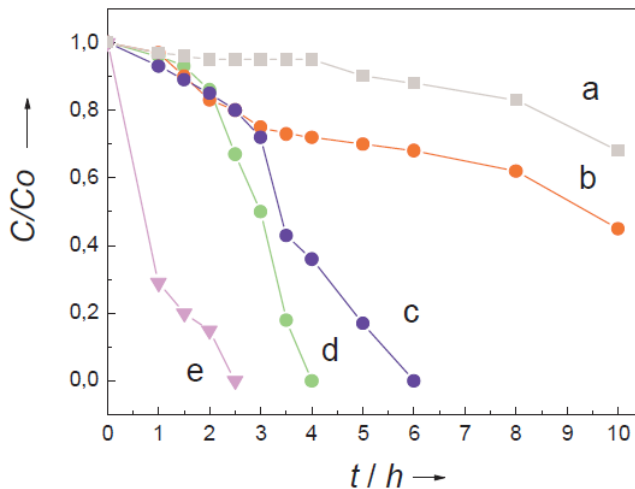
### Photocatalytic properties

The photochemical degradation of organic methylene blue dye (MB) exposed to sunlight irradiation was used as a model to analyze the photocatalytic property of the SOW-T samples. As can be observed in Figure 4, the dye concentration decreased faster if the amount of hematite in the sample increased. Thus, the time required for the complete degradation of MB dye was reduced from 16 to only 4 h for SOW-T600 and SOW-T900, respectively. Moreover, this time was close to that measured for the standard photocatalyst material,  $\text{TiO}_2$  Evonik-P25. This degradation was explained by considering the existence of a photocatalytic process. Thus, the photoactive material promotes  $\text{H}_2\text{O}$  decomposition and  $\text{O}_2$  reduction to generate  $\text{OH}\cdot$  and  $\text{O}_2\cdot^-$ , respectively. These species are highly reactive

<sup>31</sup> D. Wheeler, G. Wang, Y. Ling, Y. Li, J. Zhang, *Energy Environ Sci* 5 (2012) 6682-702

oxidizing agents towards organic compounds and are able to mineralize them.<sup>32</sup>

The presence of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  oxide, a conventional photocatalyst under visible light irradiation,<sup>33,34</sup> in the SOW-T samples explains the photochemical reaction observed in the MB aqueous solution.



**Figure 4** Degradation of MB in water solution: (a) without the photocatalyst and with photocatalytic materials (b) SOW-T600, (c) SOW-T700, (d) SOW-T900 and (e)  $\text{TiO}_2$  P-25.

We also examined the potential applications of these functional wastes as admixtures for new cement-based mortars with self-cleaning and depollution properties. The composition of the mortars studied is shown in Table 1. The M0 sample was used as a reference. In the case of mortars M5, M10 and M15, the  $\text{CaCO}_3$  filler and dolomite sands were partially replaced by SOW-T. In some cases, 0.25, 0.5 or 1.0% wt of  $\text{TiO}_2$  Evonik-P25 was also added to the M0 formulation (mortars 0.25T, 0.5T and 1.0T, respectively)

<sup>32</sup> M. Haneko, I. Okura, *Photocatalysis: Science and Technology*. Editorial Springer (2002)

<sup>33</sup> J. Yu, X. Yu, B. Huang, X. Zhang, Y. Dai, *Cryst Growth Des* 9 (2009) 1474-80

<sup>34</sup> H. Xie, Y. Li, S. Jin, J. Han, X. Zhao, *J. Phys Chem C* 114 (2010) 9706-12

**Table 1** Composition of the studied mortars.

Mortar	Dolomite	Cement	CaCO <sub>3</sub>	Additives	SOW-T900	TiO <sub>2</sub> <sup>[a]</sup>
M0	60	14	25.8	0.2	-	-
M5	55	14	25.8	0.2	5.0	-
M10	55	14	20.8	0.2	10.0	-
M15	55	14	15.8	0.2	15.0	-
M0-0.25T	60	14	25.8	0.2	-	0.25
M0-0.5T	60	14	25.8	0.2	-	0.5
M0-1.0T	60	14	25.8	0.2	-	1.0
M10-0.25T	55	14	20.8	0.2	10.0	0.25
M10-0.5T	55	14	20.8	0.2	10.0	0.5
M10-1.0T	55	14	20.8	0.2	10.0	1.0

[a] TiO<sub>2</sub> Evonik-P25



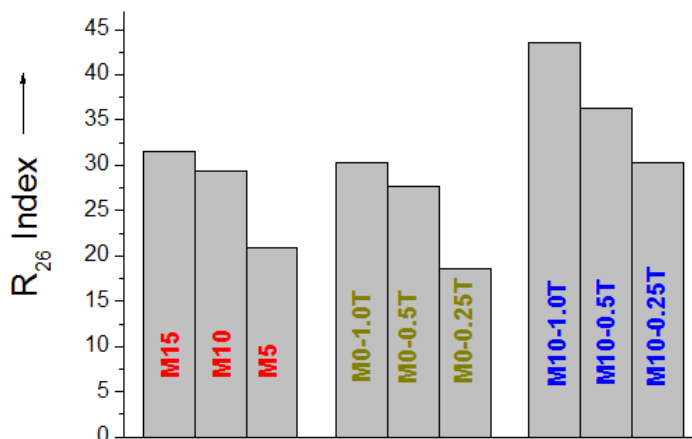
A decrease in the compressive strength values measured in mortar M5 ( $17.1 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ) compared to mortars M10 ( $16.8 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ) and M15 ( $15.7 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ) was observed after 28 days of curing. Thus, the inclusion of SOW-T in the mortar formulation must slightly alter its microstructure during the setting period, which explains the observed decrease in compressive strength. The compressive strength values for mortars are in agreement with CS IV mortars in the UNE-EN 998-1 standard.<sup>35</sup> In other words, the valorization SOW-T in cement-based mortars is plausible as the mechanical properties of mortars were barely affected. M10 was adopted as the best formulation that combined the maximum microstructure preservation and amount of the SOW-T admixture. We also tested three samples, M10-0.25T, M10-0.5T and M10-1.0T, to examine the joint impact of  $\text{TiO}_2$  and SOW-T on their photocatalytic properties (Table 1).

Rhodamine-B (RhB) degradation was used as a test reaction to check the ability of these building materials as self-cleaning pollutants based on their photocatalytic properties.<sup>36</sup> In the series of mortars prepared, the photocatalytic ability of SOW-T900 was compared with that of  $\text{TiO}_2$  Evonik-P25, the standard additive used in photocatalytic building materials.<sup>15</sup> The red stain was reduced after irradiation (Figure S4). The quantitative evaluation of RhB dye photodegradation on each mortar was determined by measuring the final  $a^*$  color parameter of the stain. The  $R_{26}$  index measured for each mortar, which denotes the decrease in red color after 26 h of sunlight irradiation and, consequently, dye degradation (see Experimental Section) is shown in Figure 5. From these values, we can observe that a fast photocatalytic process is achieved by increasing the amount of the  $\text{TiO}_2$  photocatalyst. It must be highlighted that similar values were obtained with mortars that contained SOW-T, and the main difference was the need for a higher waste content in the mortar formulation to compensate for the weaker photocatalytic properties of hematite. Finally, the best dye photodegradation efficiency was obtained by combining the  $\text{TiO}_2$  and SOW-T as photocatalytic additives. The mortar with the best performance was M10-1.0T, which was able to degrade RhB up to 43%.

---

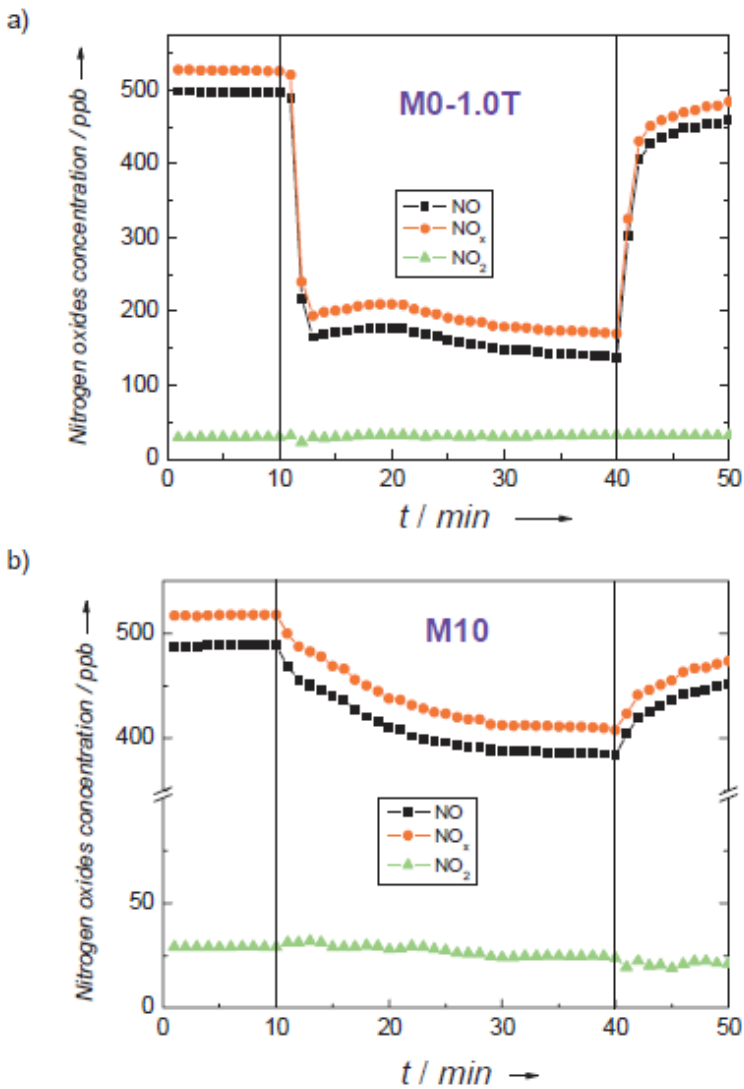
<sup>35</sup> UNE-EN-998-1, European Committee for Standardization, 2010

<sup>36</sup> B. Ruot, A. Plassais, F. Olive, L. Guillot, L. Bonafous, *Sol Energy* 83 (2009) 1794-801



**Figure 5** RhB degradation in the mortars studied.

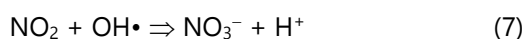
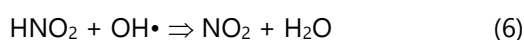
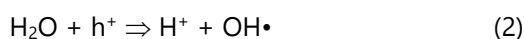
Mortars that contained SOW-T and  $\text{TiO}_2$  were used to photocatalytically oxidize NO and to demonstrate their potential air purification application. The  $\text{NO}_x$  concentration profiles obtained during the NO oxidation test under illumination are shown in Figure 6. The  $\text{NO}_2$  results show the oxidation products of NO oxidation, with  $\text{NO}_x$  as the total sum of oxides:  $\text{NO} + \text{NO}_2$ . These profiles were characterized by the following common stages. i) In the absence of solar light (UV-A/Vis) radiation, neither the activation of the SOW-T/ $\text{TiO}_2$  sites on the surface of the photocatalytic mortars nor NO oxidation took place. The concentration of NO was kept constant at around 500 ppb during the first 10 min. ii) Under solar light radiation, a heterogeneous photocatalysis reaction took place soon afterwards and the oxidation of the pollutant began. The decrease in NO and  $\text{NO}_x$  concentrations became maximum and constant during this time, which indicated the complete activation of photocatalyst sites. iii) During the last 10 min of the test, when the solar light radiation was turned off, the NO and  $\text{NO}_x$  concentrations slowly returned to the initial values.



**Figure 6** Nitrogen oxide concentration profiles obtained during the photocatalytic degradation of NO gas under solar light over the a) M0-1.0T and b) M10 mortars.

As reported by Ai et al, the removal of NO accounts for its photocatalytic oxidation to  $\text{NO}_3^-$ , although a minor amount of  $\text{NO}_2^-$  would

also be generated simultaneously.<sup>37-39</sup> The model proposed for the photoactivity of TiO<sub>2</sub> was also valid to explain the PCO mechanism for NO<sub>x</sub> gas conversion. If the semiconductor material is activated by irradiation with high energy photons –  $h\nu$ ; 315-400 nm for TiO<sub>2</sub> – the electrons in the valence band are transferred to the conduction band, to leave electron holes,  $h^+$  [Eq.(1)]. The pair of mobile charges produced can reach the surface of the semiconductor particle and initiate the redox process. Moreover, reactive oxygen species are created from the H<sub>2</sub>O and O<sub>2</sub> molecules adsorbed on the particle surface [Eqs. (2) and (3)], which act as strong oxidants. Subsequently, OH• leads to the oxidation of NO to NO<sub>2</sub>, which, in turn, produces nitrite and nitrate ions [Eqs.(4)–(7)].<sup>17, 24,40,41</sup>



The efficiency of the PCO process to remove NO is shown in Figure.6. In the case of M0-1.0T, the mortar with the highest content of TiO<sub>2</sub>, the NO concentration decayed by 350 ppb, which lead to a very good removal rate of 72% (Figure 6a). However, this efficiency was worse when SOW-T was used as the photocatalyst (Figure 6b), as the NO removal rate decayed to 28% in the case of sample M10. In both cases, under solar light radiation, a minimal amount of NO<sub>2</sub> evolved, which indicates that the oxidation products of NO<sub>x</sub> gases were adsorbed on the surface of the photocatalyst.

<sup>37</sup> Z.Ai, W. Ho, S. Lee, L. Zhang, Environ Sci Technol 43 (2009) 43 4143-50

<sup>38</sup> Y. Huang, Z. Ai, W. Ho, M. Chen, S. Lee, J Phys Chem C, 114 (2010) 6342-9

<sup>39</sup> Z. Ai, L. Zhang, S. Lee, J Phys Chem C 114 (2010) 18594-600

<sup>40</sup> J.S. Dalton, P.A. Janes, N.G. Jones, J.A. Nicholson, K.R. Hallam, G.C.

<sup>41</sup> J.V. Staub de Melo, G. Triches, Build Environ 49 (2012) 117-23

The NO and NO<sub>x</sub> removal rates for all the samples studied are summarized in Table S1. The trend in PCO efficiency was enhanced as the amount of photocatalyst increased, with exceptions, for example, M10 and M15. No direct correlation between the amount of catalyst and the efficiency was observed. Thus, only minor changes in the efficiency values were observed for the M0-0.25T, M0-0.5T and M0-1.0T, even though the amount of TiO<sub>2</sub> was doubled. Moreover, in the case of samples that used SOW-T as a photocatalytic admixture, the NO and NO<sub>x</sub> removal rate of M10 was double that of M5 (also double the amount of SOW-T), but it decreased for sample M15. This lack of a proportional relationship between PCO efficiency and the amount of photocatalyst is in line with results reported by Lucas et al. regarding the incorporation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in mortars.<sup>42</sup> These authors found a decrease in the NO<sub>x</sub> removal rate if the amount of TiO<sub>2</sub> was increased. Thus, an excessive amount of TiO<sub>2</sub> (or SOW-T in our case) can lead to a reduction in active sites leading to partial deactivation<sup>43</sup> and can induce faster electron-hole recombination.<sup>44</sup>

The best PCO efficiencies were obtained with the joint use of SOW-T and TiO<sub>2</sub> in the mortar formulation, as in the case of M10-0.5T, with which the NO removal reached 74%. In this sense, good NO<sub>x</sub> depollutant materials can be obtained with a concurrent reduction of the use of TiO<sub>2</sub>. Figure 7a and 7b show that by decreasing the amount of TiO<sub>2</sub> fourfold and adding the valorized waste material under study (M10-0.25T), the PCO efficiency was similar to that obtained for the sample with the highest content of TiO<sub>2</sub> (M0-1.0T).

The photochemical assays for the degradation of RhB and NO<sub>x</sub> showed synergistic photocatalytic activity between TiO<sub>2</sub> and the waste material, which is ascribed to the optical absorption ability of TiO<sub>2</sub> and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxides in the longer wavelength region.<sup>13,45,46</sup> Moreover, when both oxides are in contact, the separation efficiency of photogenerated electrons and holes is enhanced, which results in a better photoelectrochemical performance.<sup>47-49</sup> However, by assuming that H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> might be formed as an

---

<sup>42</sup> S.S. Lucas, V.M. Ferreira, J.L. Barroso de Aguiar, *Cem Concr Res* 43 (2013) 112-20

<sup>43</sup> O. Carp, C. L. Huisman, A Reller, *Prog Solid State Chem* 32 (2004) 33-177

<sup>44</sup> M.A. Fox, M. T. Dulay, *Chem Rev* 93 (1993) 341-57

<sup>45</sup> X. Zhang, L. Lei, *Appl Surf Sci* 254 (2008) 2406-12

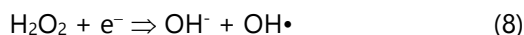
<sup>46</sup> S. Zheng, K. Tang, T. Li, Z. Liang, *J Phys Chem C* 114 (2010) 274-83

<sup>47</sup> S. Kuang, L. Yang, S. Luo, Q. Cai, *Appl Surf Sci* 255 (2009) 7385-8

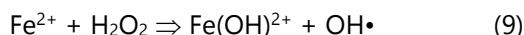
<sup>48</sup> H. Liu, H. K. Shon, X. Sun, S. Vigneswaran, H. Nan, *Appl Surf Sci* 257 (2011) 5813-9

<sup>49</sup> T. Ghorai, M. Chakraborty, P. Pramanik, *J Alloys Compd* 509 (2011) 8158-64

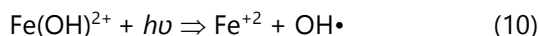
intermediate product in the photochemical reaction of TiO<sub>2</sub> with water molecules,<sup>26</sup> the presence of photo-Fenton reactions that promote the catalytic activity should not be ruled out. In this type of reaction OH• is generated from the decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The photoexcited electrons may be directly captured by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [Eq. (8)]:



or may reduce Fe<sup>3+</sup> into Fe<sup>2+</sup>, which also contributes to the production of OH• [Eq. (9)]:



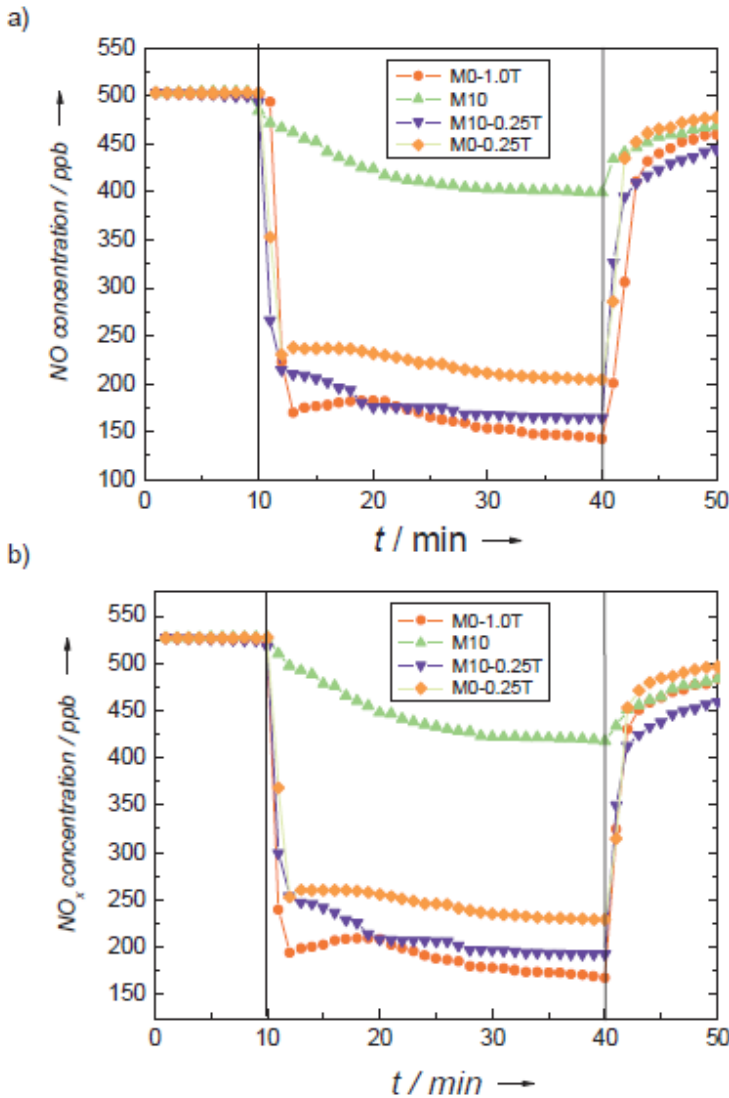
In both mechanisms, the oxidation ability of the reactions can be greatly improved by the photo-Fenton reaction [Eq. (10)]:



As reported previously,<sup>14,50</sup> this reaction would enhance the TiO<sub>2</sub> photoactivity and explain the observed synergy in the photocatalytic activity. To prove this synergetic effect with more accuracy, SOW-T900 was mixed with TiO<sub>2</sub> (loading 66%). MB photochemical degradation was chosen as the test reaction for the activity of this sample. The results of this reaction together with the N<sub>2</sub> adsorption-desorption curves are shown in Figure S5. Clearly, this mixture degrades the dye faster than pure TiO<sub>2</sub> in spite of the notable decrease in the Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area value (as expected). The plausible presence of a photo-Fenton reaction [Eqs. (9) and (10)] could explain the beneficial role played by the waste.

---

<sup>50</sup> O. Akhavan, *Appl Surf Sci* 257 (2010) 1724-8



**Figure 7** Comparative photocatalytic degradation of a) NO and b) NO<sub>x</sub> gases under solar light over the M0-0.25T, M0-1.0T, M10 and M10-0.25T mortars.

The results show that hematite can be used as a photocatalyst in de-NO<sub>x</sub> reactions, which is reported here for the first time. Nevertheless, the photocatalytic performance was not as high as desired. Thus, its shorter band gap (1.9–2.2 eV) must be associated with a less powerful redox ability. In the case of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the VB and CB are positioned in such a way that the redox

potential of the VB hole is sufficient to promote reaction shown in Equation (2), but the CB electron is not sufficiently negative to generate superoxide radicals [Eq. (3)].<sup>26</sup> Conversely, the characteristic very short excited-state lifetime ( $\approx 1$  ps) and small hole diffusion length ( $\approx 2$  to 4 nm) of hematite<sup>31</sup> promote very fast hole-electron recombination, which decreases the photocatalytic performance. This argument explains why only small changes were observed in the dynamic de- $\text{NO}_x$  reaction profile shown in Figure 6b. Thus, when SOW-T is used as photocatalyst, during the first few minutes of solar-light radiation, rapid hole-electron recombination would prohibit the existence of sufficient hydroxyl radicals to promote the reactions shown in Equations (5)-(7). Subsequently, the oxidation of NO was higher and constant. Similar de- $\text{NO}_x$  profiles have been previously reported with the use of  $\text{BiOBr}$ <sup>37</sup>,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ <sup>38</sup> and  $\text{InVO}_4$ <sup>39</sup> compounds for the visible light photocatalytic removal of NO.



### **5.2.3. Conclusions**

The high amount of iron oxide present in the composition of industrial sandblasting operation wastes (SOW) makes them useful in potential applications-based photocatalysis. The thermal treatment of this waste (SOW-T) gave rise to its enrichment in  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , an iron oxide with n-type semiconducting properties under ambient conditions. The SOW-T obtained at 900°C exhibited good behavior towards the photochemical degradation of organic methylene blue dye. Among other applications, this property can be beneficial in the manufacture of new self-cleaning and depolluting cement-based mortars, by replacing part of their two main components,  $\text{CaCO}_3$  filler and dolomite sands, with these wastes. Moreover, the photocatalytic activity increased with the joint use of SOW-T and  $\text{TiO}_2$ . The synergy observed for the mutual  $\text{TiO}_2$  and  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  photocatalytic action allows the reduction of the amounts of  $\text{TiO}_2$ , a very expensive additive, used in new generation building materials.

The preparation of sustainable photocatalytic materials is possible through the adequate treatment of industrial waste, which avoids the landfill disposal of wastes and promotes a new added value in the final product. These materials can be used for air purification. This study also showed for the first time that compounds based on iron can be used for the photochemical oxidation of  $\text{NO}_x$  gases.

#### 5.2.4. Experimental section

SOW samples were supplied by FCC *Ámbito S.A.* (Spain), a firm primarily engaged in the reduction, reuse and neutralization of industrial wastes. The as-received SOW samples were dried at 110°C to a constant weight. To homogenize the particle size, the samples were milled using a planetary mill (45 min, 300 rpm) and passed through a 0.1 mm sieve before use.

The chemical composition of each SOW sample was determined by X-ray fluorescence analysis (XRF) by using a Philips PW2404 X-ray spectrometer. A standard method was used to determine the chloride and sulfate content in the samples.<sup>51</sup> The mineralogical characterization and identification of crystalline phases was performed by using XRD by using a Siemens D5000 X-ray diffractometer using CuK<sub>α1,2</sub> radiation. The particle size distribution was determined by laser diffraction, using a Mastersizer 2000LF from Malvern Instruments. SEM images were obtained by using a Jeol JMS-6400 microscope. Diffuse reflectance (DR) spectra were recorded at a scan rate of 30 nm·min<sup>-1</sup> from 300-900 nm in 0.5 nm steps by using a Varian Cary 1E spectrophotometer. The modified DR absorption spectra were obtained by using the Kubelka-Munk function,  $f(R) = (1-R)^2(2R)^{-1}$ .

A plastering mortar (UNE-EN-998-1)<sup>35</sup> was studied to evaluate the use of SOW samples as additives for the preparation of self-cleaning and de-polluting materials, that is, a cement-based mortar, in this work. Mortar specimens were prepared by using cement, calcite as a filler, dolomite and organic additives (a cellulose ether derivative and a hydrophobing agent). Portland BL I 52.5 R cement with a mean particle size in the 1–70 μm range was used in a 14 wt% proportion, and the additives were at 0.2 wt%. The CaCO<sub>3</sub> filler had a mean particle size of 1–200 μm. The compositions of the mortar, with different fillers, SOW-T and/or TiO<sub>2</sub> addition, is shown in Table 1. The different formulations were adjusted to obtain an appropriate consistency (175 ± 10 mm; UNE-EN 1015-3)<sup>52</sup> and acceptable workability. Thus, water/mortar ratios of 0.18 were fixed. All samples were cured at 25°C and 50–90% relative humidity (RH). Compressive strength tests (UNE-EN

---

<sup>51</sup> *Estándar Methods for the Examination of Water and Wastewater. 17th ed.* APHA-AWWA-WPCF, Washington D.C., (1989)

<sup>52</sup> UNE-EN 1015-3, European Committee for Standardization (2000)

1015-11)<sup>53</sup> were performed on prismatic specimens (40 x 40 x 160 mm in size) that were examined after 28 days of curing.

The photochemical experiments were performed by using a Solar-box 3000e RH testing instrument equipped with a Xe lamp with controlled irradiance. The UV/Vis irradiance was adjusted by using a Delta Ohm HD 232.0 photo-radiometer, provided with LP 471 UV (315-400 nm) and LP 471 RAD (400-1050 nm) irradiance probes. The photochemical degradation of an organic dye exposed to artificial sunlight (of 10 and 150 W·m<sup>-2</sup>, UV and visible irradiance, respectively) was used as a model to analyze the photocatalytic properties of SOW waste. Thus, waste (150 mg; 90 mg in the case of TiO<sub>2</sub> P-25) was dispersed by continuous stirring in 0.1 mM aqueous MB (50 mL). After irradiation, aliquots (5 mL) were sampled at given time intervals and centrifuged to remove the catalyst. Samples were then analyzed by using a Helius Gamma spectrophotometer. The degradability of MB was represented by  $C/C_0$ , in which  $C_0$  and  $C$  denote the main absorption peak intensities of MB at 660 nm before and after irradiation.

To evaluate the self-cleaning properties of mortar with the SOW or TiO<sub>2</sub> additives, the specimens were stained on the surface with 0.03 mM RhB, in an ethanol solution.<sup>54</sup> The specimens were irradiated for 26 h (3 and 40 W·m<sup>-2</sup>, UV and visible irradiance, respectively). The variations in color during light exposure were measured by using a CM-3500d chroma meter from Minolta (4 cm diameter spot size). The results were expressed using the Commission Internationale de l'Éclairage (CIE)  $L^*$ ,  $a^*$  and  $b^*$  color parameters.  $L^*$  is the lightness axis [black (0) to white (100)],  $a^*$  is the green (–) to red (+) axis and  $b^*$  is the blue (–) to yellow (+) axis. As RhB applied to the materials gave rise to an initial pink coloration, only the color parameter  $a^*$  was considered, and its initial value was  $a_0^*$ . The degradability of RhB is represented by the  $R_{26}$  index:  $R_{26} = [a^*(0 \text{ h}) - a^*(26 \text{ h}) / a^*(0 \text{ h})] \times 100$ , in which  $a^*(0 \text{ h})$  and  $a^*(26 \text{ h})$  denote the value of  $a^*$  before and after 26 h of irradiation.<sup>55</sup> As the discoloration of the red dye was affected by direct photolysis<sup>36</sup> this was estimated prior to the experiment to calculate  $R_{26}$ .

The photocatalytic oxidation of NO was studied to determine the depolluting action of the materials. The NO oxidation tests were performed following the methodology described in International Organization for

---

<sup>53</sup> UNE-EN 1015-11, European Committee for Standardization, (1999)

<sup>54</sup> UNI 11259, Ente Nazionale Italiano di Unificazione, 2008.

<sup>55</sup> ISO 22197-1, Fine Ceramics (Advanced Ceramics, Advanced Technical Ceramics) (2007)

Standardization ISO 22197-1,<sup>55</sup> which is applicable to photocatalytic materials produced for air purification. However, some of the specifications described on this standard were modified to obtain better performances for the samples that were the object of this study. Thus, the tests were performed on 50 x 50 mm mortar samples placed in a laminar flow reactor and irradiated with artificial sunlight (25 and 580 W·m<sup>-2</sup>, UV and visible irradiance, respectively). Air was conveyed through a gas-washing bottle, filled with demineralized water to keep the relative humidity of the supplied gas fixed at 50 ± 10%. Air and NO gas streams were mixed to obtain the desired concentration (500 ppb NO) and sent to the photoreactor. The accurate measurement of the concentration of NO, NO<sub>x</sub> and NO<sub>2</sub> was performed by using a chemiluminescence analyzer (model Environnement AC32M); a flow rate, *Q*, of 3.0 L·min<sup>-1</sup> was employed. For each test, the air/NO gas stream ran over the sample in the dark for a period of 10 minutes and subsequently the photoreactor was irradiated for 30 minutes. With this measurement protocol, no evidence was found for NO<sub>x</sub> adsorption on the mortar surface or its direct photolysis. The removal rate [%] of NO was defined according to Equation (11):

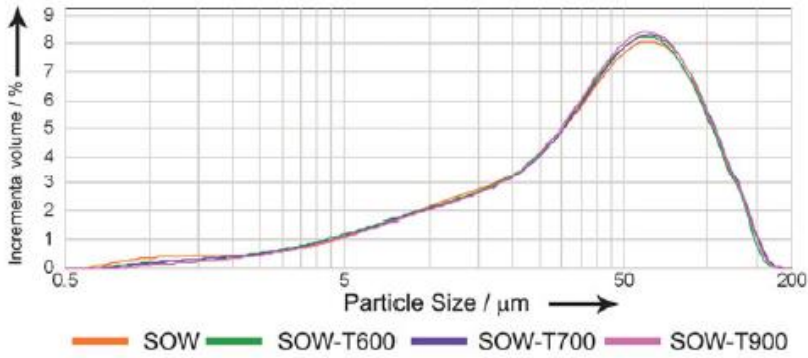
$$\text{NO removal rate (\%)} = [\text{NO}]_{\text{inlet}} - [\text{NO}]_{\text{outlet}} / [\text{NO}]_{\text{inlet}} \times 100 \quad (11)$$

in which [NO]<sub>inlet</sub> represents the concentration of NO in the feed stream and [NO]<sub>outlet</sub> is the concentration of NO in the outlet stream.

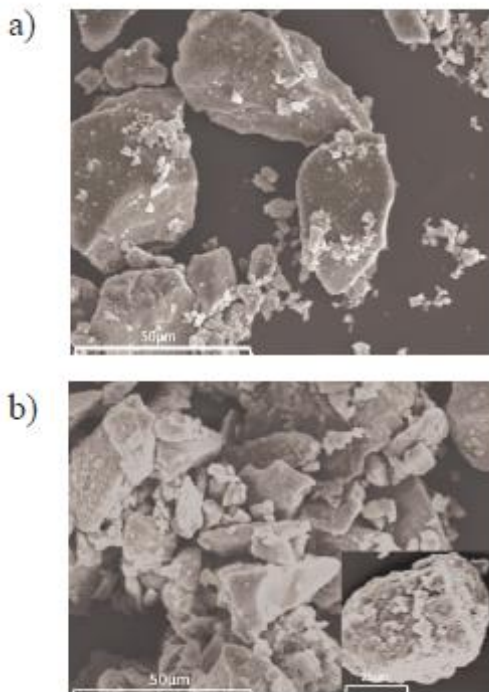
### **Acknowledgements**

This work was funded by Junta de Andalucía (Group FQM-175 and P09-FQM-4764 Project from Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa) and also by the European Union (Programa Operativo FEDER de Andalucía 2007-13). The authors thank the technical support provided by Professor V. Barrón, Grupo Puma S.L. and FCC-Ámbito S.L.

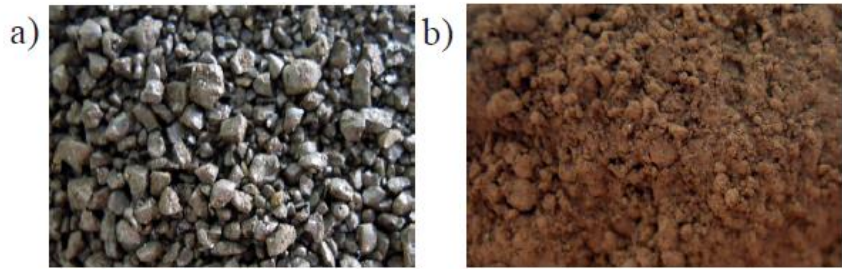
### 5.2.5. Supporting Information



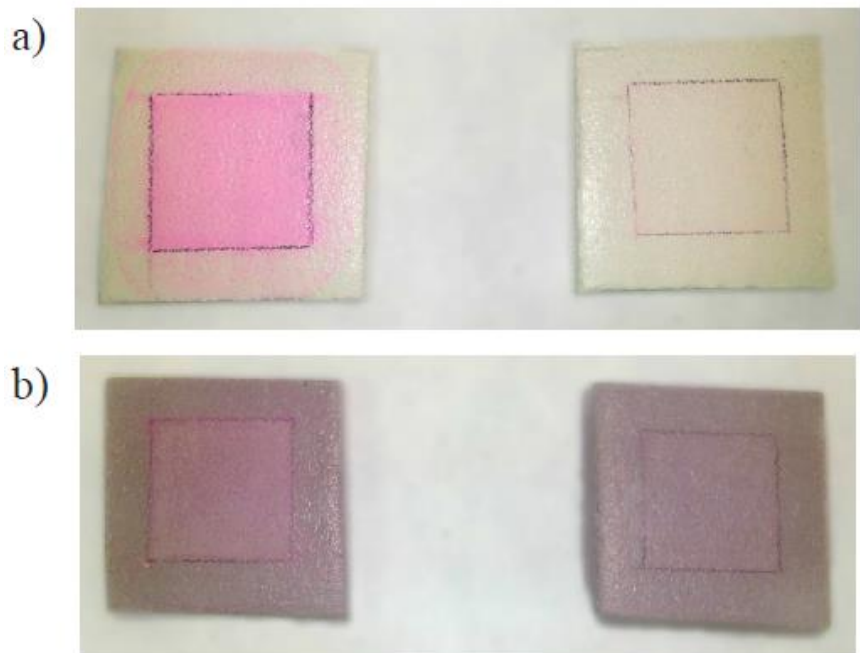
**Figure S1** Particle size distributions of SOW and SOW-T samples.



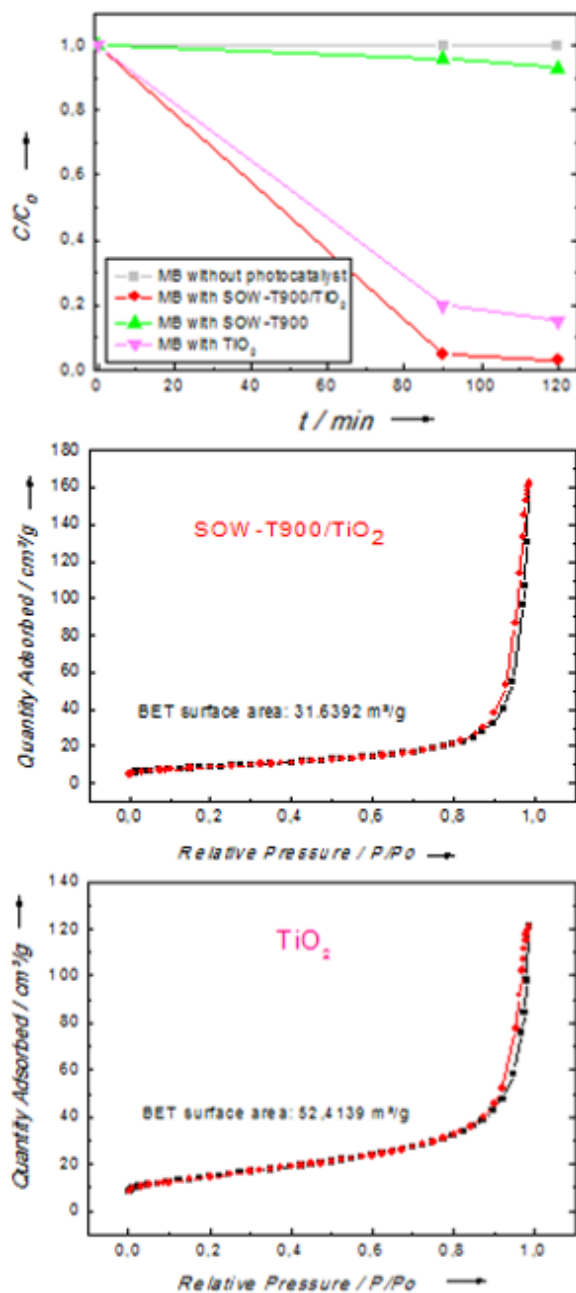
**Figure S2.** Detailed SEM images of (a) SOW and (b) SOW-T900 samples.



**Figure S3** Images of (a) as received SOW and (b) SOW-T900 powders.



**Figure S4** Pictures of (a) M0-1.0T and (b) M10 mortars before and after the RhB photocatalytic test. The red stain toned down after irradiation (right side). The difference in color was more evident for the white specimen, as it was more difficult to observe it for the reddish samples containing the SOW-T admixture.



**Figure S5** (Upper) Degradation of methylene blue dye in water solution without photocatalyst and with photocatalytic samples: SOW-T900/TiO<sub>2</sub> mixture; SOW-T900 and TiO<sub>2</sub> P-25. (Bottom) N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of SOW-T900/TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> P-25 samples.

Comment to this figure

A SOW-T900/TiO<sub>2</sub> photocatalyst was prepared by mixing in an agatha mortar, 60 mg of SOW-T900 and 90 mg of TiO<sub>2</sub> P-25. Its photocatalytic activity was measured in 150 mL of a 0.1 mM aqueous solution of MB. For comparison and with the aim to keep the same photocatalyst/organic dye molar ratio, similar and independently photocatalytic essays were carried with SOW-T900 (60 mg) and TiO<sub>2</sub> P-25 (90 mg).

It is observed a better photocatalytic efficiency in the case of SOW-T900/TiO<sub>2</sub> sample, higher than that calculated from SOW-T900 and TiO<sub>2</sub> P-25 samples.

**Table S1** NO and NO<sub>x</sub> removal rates (%)

<i>Mortar</i>	<i>NO</i>	<i>NO<sub>x</sub></i>
M5	14	13
M10	28	25
M15	21	19
M0-0.25T	62	59
M0-0.5T	64	58
M0-1.0T	72	68
M10-0.25T	67	63
M10-0.5T	74	65
M10-1.0T	72	68

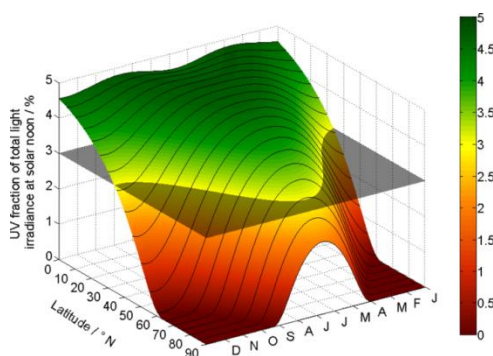




## 6. APÉNDICE. PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS DEL $\text{Fe}_2\text{O}_3$ PARA EL PROCESO de- $\text{NO}_x$

No existe duda de que el óxido de titanio,  $\text{TiO}_2$ , exhibe una excelente actividad fotocatalítica, principalmente en su fase anatasa. Esta destacada propiedad junto con su baja toxicidad y elevada compatibilidad con materiales de construcción hacen que sea el aditivo fotocatalizador de elección en materiales fotocatalíticos comerciales: TX-Active, +Bio- $\text{NO}_x$ , Bionictile, etc. Sin embargo, el precio final de este aditivo es muy elevado respecto a las materias primas utilizadas en los materiales de construcción. Por ello, el empleo de materiales de construcción fotocatalíticos es muy limitado, reduciéndolo a casos testimoniales.

Además, otra desventaja del uso del  $\text{TiO}_2$  como fotocatalizador en materiales de construcción radica en que su actividad fotocatalítica sólo ocurre con la luz UV ( $\lambda < 387 \text{ nm}$ ; band-gap de 3.2 eV) lo que únicamente permite aprovechar el 4,5 % de energía de la luz solar (Figura 1). Esto hace que en días nublados ó en las zonas oscuras de las urbes (sombras de edificios; calles estrechas sin luz directa) el rendimiento fotocatalítico de estos materiales disminuya mucho.



**Figura1** Fracción de luz solar ultravioleta que incide en el hemisferio norte de la Tierra en los diferentes meses del año (recogido de *J. Phys. Chem. Lett.* 2014, 5, 830–832).

Por ello, la comunidad científica centra sus esfuerzos en sensibilizar químicamente el  $\text{TiO}_2$  para hacerlo activo a la luz visible. De este modo se ha

dopado/codopado con B, C, N o F<sup>1</sup> y se han realizado progresos en la preparación de nanoestructuras 2D y 3D que mejoran la eficiencia fotoquímica.<sup>2</sup> No obstante, el bajo rendimiento y complejidad de la metodología de síntesis de muchos de estos dopados impide la aplicación práctica de estos materiales en grandes cantidades, como requeriría la industria de la construcción. Una alternativa sería estudiar el empleo de compuestos fotoquímicamente activos con la luz visible.

En lo que respecta a la degradación fotoquímica de gases NO<sub>x</sub>, se han propuesto recientemente varios fotocatalizadores activos a la luz visible. Por ejemplo, las micro-esferas de BiOBr muestran una gran capacidad para la foto-oxidación de NO con longitudes de onda superiores a 420 nm.<sup>3</sup> Siguiendo este trabajo, también se han preparado oxihaluros de bismuto – BiOX; X = Cl, Br, I – en los que se encuentra que la actividad fotocatalítica depende del tipo de halógeno que constituye la estructura así como de las dimensiones de las nanopartículas preparadas.<sup>4</sup> También con radiaciones de  $\lambda > 420$  nm resulta ser un eficaz fotocatalizador de-NO<sub>x</sub> el compuesto In(OH)<sub>x</sub>S<sub>y</sub>,<sup>5</sup> y en el caso de los compuestos SrTiO<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se consigue que el proceso fotocatalítico pueda llevarse a cabo a  $\lambda > 510$  nm.<sup>6</sup> En esta misma línea de actuación se han estudiado también los compuestos Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, Bi<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub> y InVO<sub>4</sub>.<sup>7-9</sup> No obstante, al igual que lo comentado con los dopados de anatasa, la preparación de estos materiales no es sencilla y puede llegar a ser difícil su escalabilidad industrial y aplicación final en materiales de construcción. Por tanto, se impone recurrir a estudiar materiales de bajo coste, pues la potencial aplicabilidad de los mismos concierne a millones de metros cuadrados de superficies construidas.

En este sentido, como ya ha sido mencionado anteriormente a lo largo de esta Tesis Doctoral, la hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), un semiconductor tipo n de elevada estabilidad en condiciones ambientales, constituye una seria alternativa en la búsqueda de dichos materiales de bajo coste ya que es fácil

---

<sup>1</sup> Y. Paz, Appl Catal B Environ 99 (2010) 448-60

<sup>2</sup> J. Zhuang, Q. Tian, H. Zhou, Q. Liu, P. Liu, H. Zhong, J Mater Chem 22 (2012) 7036-42

<sup>3</sup> Z. Ai, W. Ho, S. Lee, L. Zhang, Environ Sci Technol 43 (2009) 4143-50

<sup>4</sup> F. Dong, Y.J. Sun, M. Fu, Z.B. Wu, S.C. Lee, J Hazard Mater 219 (2012) 26-34

<sup>5</sup> S. Ge, L. Zhang, Environ Sci Technol 45 (2011) 3027-33

<sup>6</sup> H. Li, S. Yin, Y. Wang, T. Sato, J Am Ceram Soc 96 (2013) 1258-62

<sup>7</sup> Y. Huang, Z. Ai, W. Ho, M. Chen, S. Lee, J Phys Chem C 114 (2010) 6342-9.

<sup>8</sup> E. Luévano-Hipólito, A. Martínez-de la Cruz, Q.L. Yu, H.J.H. Brouwers, Appl Catal A Gen 468 (2013) 322-6

<sup>9</sup> Z. Ai, L. Zhang, S. Lee, J Phys Chem C 114 (2010) 18594-600.

de obtener a partir de otros óxidos de hierro que se encuentran de forma abundante en la corteza terrestre, presentando además una muy baja toxicidad. Y es que, si bien su actividad fotocatalítica es inferior a la de la anatasa, este semiconductor puede absorber luz visible debido a que su Band-Gap es de 1.9-2.2 eV, lo que se corresponde con longitudes de onda de  $\lambda = 650 \text{ nm}$  y  $\lambda = 560 \text{ nm}$ , respectivamente.<sup>10</sup>

A continuación se presenta un breve resumen de las principales propiedades estructurales, morfológicas y electrónicas de interés para el uso de este óxido como fotocatalizador.

### Hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ): estructura y propiedades

El hierro, Fe, es el cuarto elemento más común en la corteza terrestre (6.3% en peso) y su alta reactividad a ser oxidado en el aire a estados de oxidación +2 y +3 hace que sus óxidos sean abundantes en las formaciones geológicas. Esta abundancia explica que sea un recurso de fácil obtención y, por tanto, de bajo coste. La diferencia de energía entre las formas férricas y ferrosas de hierro es relativamente pequeña, de ahí que existan diferentes fases cristalinas de óxidos e hidróxidos en la naturaleza.<sup>11</sup>

La estructura cristalina de la hematita se constituye por celdas hexagonales de dimensiones  $a = 0.5034 \text{ nm}$  y  $c = 1.375 \text{ nm}$ , conteniendo seis fórmulas cada celda unidad. La estructura se puede describir como un empaquetamiento hexagonal compacto (hcp) de iones oxígeno apilados a lo largo de la dirección [001], siendo los planos de aniones paralelos al plano (001) (Figura 2<sup>a</sup>). Dos tercios de las posiciones (huecos octaédricos) se ocupan por iones  $\text{Fe}^{3+}$ , que se ordenan de forma regular ocupando dos posiciones consecutivas del plano (001) y dejando una vacante, lo que da lugar a la formación de anillos de seis vértices (Figura 2b).<sup>11</sup>

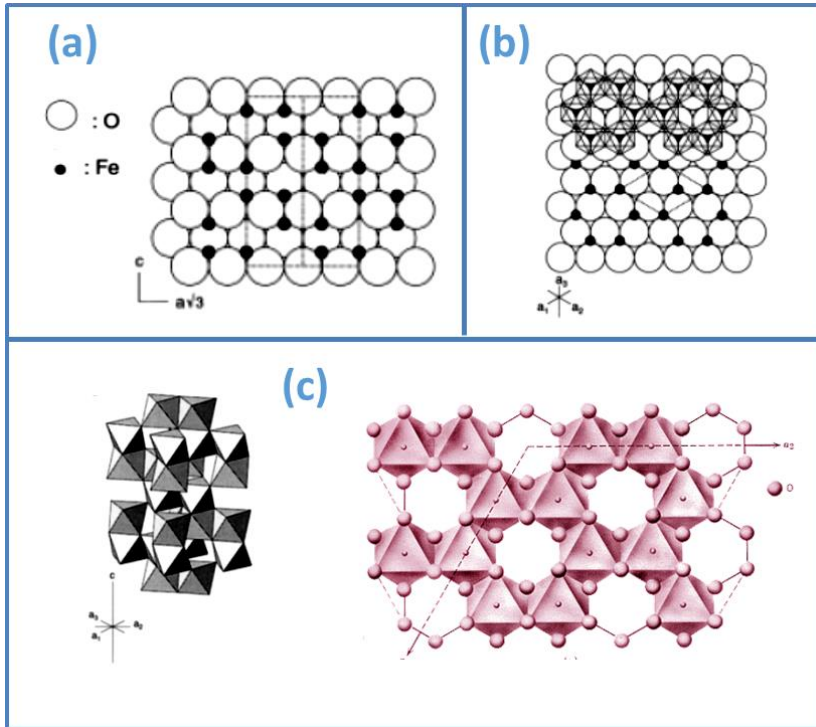
El ordenamiento de los cationes origina pares de octaedros  $\text{Fe}(\text{O})_6$ . Cada octaedro comparte aristas con tres octaedros vecinos en el mismo plano. Asimismo, comparte una cara con un octaedro en el plano adyacente (Figura 2c) a lo largo del eje c. La compartición de las caras es responsable

---

<sup>10</sup> T. Lindgren, L. Vayssieres, S.E. Lindquist, *Chem Phys Nanostruct Semicond* 83 (2003) 110

<sup>11</sup> R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. Editorial Wiley-VCH (2003)

de la distorsión de la sub-red catiónica, que no presenta un empaquetamiento ideal.



**Figura 2** Estructura de hematita. (a) Empaquetamiento hexagonal compacto de oxígenos con cationes distribuidos en los huecos octaédricos. La celda unidad se remarca con líneas. (b) Vista desde el eje  $c$ , que muestra la distribución de iones  $Fe$  sobre la lámina de oxígeno y el ordenamiento hexagonal de octaedros. (c) Ordenamiento de octaedros. Se observa la compartición de caras y aristas.<sup>11</sup>

El ordenamiento de los aniones de oxígeno y los cationes de alto espín ( $d^5$ ) afectan naturalmente a la orientación del momento de espín magnético y por tanto a las propiedades magnéticas en masa.<sup>12</sup> La hematita es antiferromagnética a temperaturas inferiores a 260 K y presenta un débil ferromagnetismo a temperatura ambiente.

<sup>12</sup> R. Zboril, M. Mahlan, D. Petridis, Chem Mater 14 (2002) 969-82

Aunque las propiedades magnéticas no son relevantes para su actividad fotoquímica, la configuración de espín tiene influencia en sus propiedades de optoelectrónica y de transporte de carga.<sup>13</sup> En lo que respecta a las primeras, la absorción de fotones por parte de la hematita comienza en la región espectral del infrarrojo cercano, en la que las débiles bandas de absorción se originan por transición de estados  $d-d$  entre niveles energéticos electrónicos del ión  $\text{Fe}^{3+}$ , los cuales se encuentran desdoblados por el campo de cristal intrínseco.<sup>14</sup> En cambio, la intensa banda de absorción de la hematita ocurre con fotones de luz ultravioleta y amarilla. La luz transmitida corresponde a fotones de luz naranja a infrarroja, lo que le confiere su característico color rojo. Por otra parte, su apariencia metálica es consecuencia de la ligeramente homogénea reflectividad en función de la longitud de onda de luz visible. Ambas características del color hicieron que los griegos la denominaran "*haima*" (sangre) (Figura 3).



**Figura 3** Polvos de hematita, de color rojo intenso con cierto brillo metálico.

Por otra parte, en lo que respecta a la carga foto-generada, resulta importante indicar que para la hematita la vida media del estado excitado es muy corta ( $\sim 1$  ps), presentando además una pequeña difusión de hueco ( $h^+$ ) ( $\sim 2-4$  nm), lo que limita de forma significativa su eficiencia en la separación de carga.<sup>15</sup> Estas desventajas son hoy en día objeto de estudio e investigación.

---

<sup>13</sup> K. Sivula, F. Le Formal, M. Grätzel, *ChemSusChem* 4 (2011) 432-49.

<sup>14</sup> A.I. Galuza, A.B. Beznosov, V.V. Eremenk, *Low Temp Phys* 24 (1998) 726-9

<sup>15</sup> D.A. Wheeler, G. Wang, Y. Ling, Y. Li, J.Z. Zhang, *Energy Environ Sci* 5 (2012) 6682-702

En lo que respecta a la forma común de cristalización, las partículas de hematita presentan formas de romboedros, láminas (hexagonal o irregular) y redondeadas, combinando caras {001} y {102} (Figura 4).<sup>11</sup> Estas formas cristalinas son las más habituales en ausencia de aditivos, si bien se pueden obtener otras muy diversas: discos, varillas, agujas, esferas, elipsoides, estrellas, cubos y granos. Diversas investigaciones han tratado de obtener partículas cristalinas bien definidas a través del cálculo de equilibrio de morfologías de la hematita, estudiando la energía de planos de una superficie de orientación específica, y de ésta conocer la morfología con mínima área superficial. Los valores obtenidos por los autores difieren, pero existe un acuerdo en mostrar que ocurre frecuentemente la aparición de caras romboédricas {102} y que en los predominantes cristales aplanados es la cara {001} la que presenta menor valor de energía.<sup>11</sup> En este sentido, estos estudios se han asociado con las propiedades catalíticas y fotocatalíticas de este óxido, de los que se puede comentar algún ejemplo. Se ha encontrado que nanocristales con caras {102} presentan una mayor selectividad a la degradación fotoquímica de tintes orgánicos que los de caras {001}.<sup>16</sup> En procesos photo-electroquímicos de oxidación de agua, la cara {001} presenta una alta velocidad de protonación.<sup>17</sup> Por otra parte, se conoce que nano-cubos truncados con caras dominantes {012} y {104} presentan una mayor actividad fotocatalítica hacia la degradación del tinte Rodamina-B que los nano-cubos oblicuos rodeados sólo de la cara dominante {012}.<sup>18</sup> Como ejemplo final, comentar que se ha descrito que en reacciones catalíticas de conversión de monóxido de carbono, CO, se encuentra una mejor actividad catalítica en las caras con mayor energía superficial, en el orden {012} > {113} > {001} (Figura 4).<sup>19</sup>

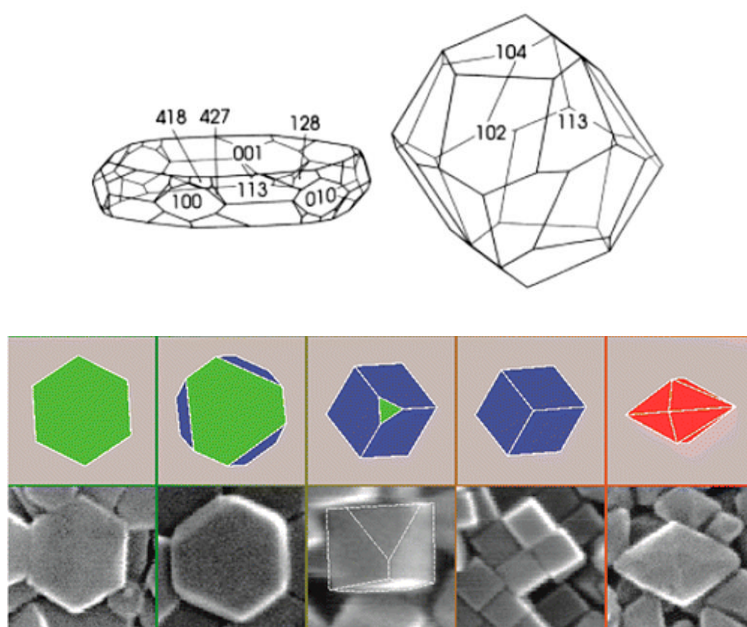
---

<sup>16</sup> X. Zhou, Q. Xu, W. Lei, T. Zhang, X. Qi, G. Liu, K. Deng, J. Yu, *Small* 10 (2014) 674-9

<sup>17</sup> S. Chatman, P. Zarzycki, K. M. Rosso, *ACS Appl Mater Interfaces* 7(3) (2015) 1550-9

<sup>18</sup> W. Wu, R. Hao, F. Liu, X. Su, Y. Hou, *J Mater Chem A* 1 (2013) 6888-94.

<sup>19</sup> J. Ouyang, J. Pei, Q. Kuang, Z. Xie, L. Zheng, *ACS Appl Mater Interfaces* 6 (2014) 12505-14.

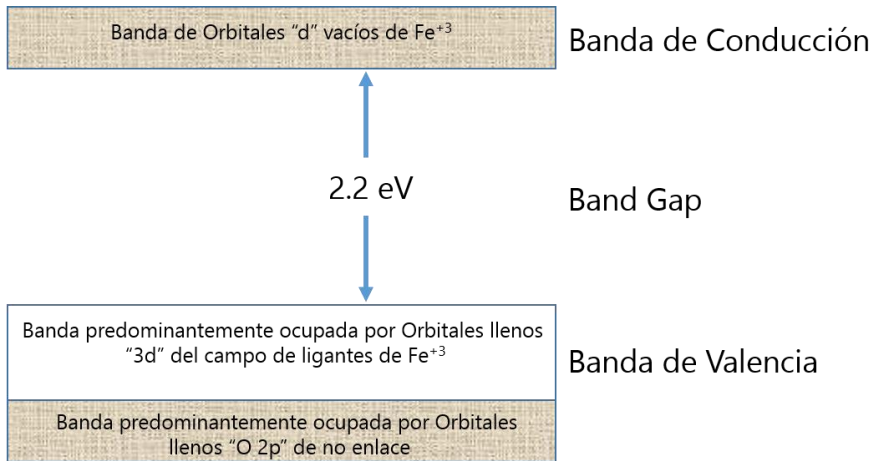


**Figura 4** (Arriba) Formas cristalinas laminar y romboédrica de hematita.<sup>17</sup> (Abajo) Transformación de nanocristales de hematita desde placas  $\{001\}$ , a placas  $\{001\}/\{012\}$ , a pseudo-cubos  $\{012\}$  y a bipirámides  $\{113\}$ .<sup>19</sup>

La actividad catalítica de la hematita también queda claramente influenciada por el área superficial que presenta, la cual varía según si el óxido se ha preparado por calcinación o crecido en solución. Debido a la sinterización de las partículas, las muestras obtenidas a  $800 - 900^\circ\text{C}$  presentan pequeños valores de área superficial específica ( $< 5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ). En cambio, cuando las muestras se preparan por deshidroxilación de polimorfos de  $\text{FeOOH}$  o ferrihidrita, a temperaturas de  $500 - 600^\circ\text{C}$ , se pueden alcanzar valores de hasta  $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .

Finalmente, comentaremos brevemente sobre el carácter semiconductor tipo  $n$  de este óxido. Se considera que la banda de conducción se constituye por los orbitales  $d$  vacíos de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  y que la banda de valencia consta de los orbitales llenos del campo de ligantes  $2t_{2g}$   $\text{Fe } 3d$ , con alguna mezcla con orbitales antienlazantes  $2p$  de oxígeno (Figura 5).





**Figura 5** Estructura de bandas de hematita.<sup>11</sup>

En las muchas investigaciones realizadas ha existido controversia en lo que respecta a las propiedades semiconductoras de la hematita. Aunque el Band-Gap se considera comúnmente con un valor de unos 2.2 eV, se ha sugerido también que a la transición de carga  $O^{2-}-Fe^{3+}$  le corresponde una energía de 4.7 eV. En este último caso la hematita no sería foto-reactiva bajo la incidencia de luz solar. También se ha sugerido que la actividad asociada a la luz visible ocurriría por absorción de un cola de la banda de transferencia de carga  $O^{2-}-Fe^{3+}$ .

Una causa posible de esta incertidumbre sobre las propiedades semiconductoras de la hematite proviene de la fuerte dependencia de las mismas con el grosor de la muestra y sus propiedades superficiales. Cálculos de estructura electrónica realizados sobre superficies frescas recién exfoliadas sugieren que la estructura electrónica resulta ser muy diferente en superficie respecto de la correspondiente a la de toda la masa.

Con el ánimo por parte de nuestro grupo de investigación de avanzar en el estudio y comprensión de las propiedades de este compuesto, para terminar, en este último capítulo tratado como apéndice, y en base a que la investigación precedente realizada en este trabajo de Tesis Doctoral avala el potencial uso de  $\alpha-Fe_2O_3$  como fotocatalizador de- $NO_x$ , los siguientes trabajos realizados se han dedicado a indagar acerca de cómo mejorar sus

propiedades fotocatalíticas para dicho fin y a iniciar el estudio de tales propiedades en una fase del óxido de hierro distinta a ésta, como ha sido el caso de la fase beta ( $\beta$ -  $Fe_2O_3$ ), también denominada como bixbyta.



## 6.1. Efficient behaviour of hematite towards the photocatalytic degradation of $NO_x$ gases

Applied Catalysis B: Environmental 165 (2015) 529–536



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Applied Catalysis B: Environmental

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/apcatb](http://www.elsevier.com/locate/apcatb)



### Efficient behaviour of hematite towards the photocatalytic degradation of $NO_x$ gases



R. Sagrañez<sup>a</sup>, J. Balbuena<sup>a</sup>, M. Cruz-Yusta<sup>a</sup>, F. Martín<sup>b</sup>, J. Morales<sup>a</sup>, L. Sánchez<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Córdoba, Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, 14071 Córdoba, Spain

<sup>b</sup> Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos, 29071 Málaga, Spain

#### ARTICLE INFO

##### Article history:

Received 20 August 2014

Received in revised form 9 October 2014

Accepted 10 October 2014

Available online 18 October 2014

**Abstract**

Hematite,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , has been proven as a new visible photocatalyst towards the decontamination of  $\text{NO}_x$  gases. Three samples were studied: NH (nanometric), RFH-A and RFH-B. The micronic RFH samples were obtained by using resorcinol—formaldehyde (RF) as a template. All samples constituted of only the  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  iron oxide phase, as revealed by X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy and Raman techniques. The pyrolysis of RF is the reason for the presence of residual carbon in 0.9 and 3.5% of RFH-A and RFH-B samples, respectively. Photochemical oxidation (PCO) is proposed, implying the participation of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . The  $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3^-$  PCO process means the oxidation of NO and  $\text{NO}_2$  toxic gases and their retention as  $\text{HNO}_2/\text{NO}_3^-$ . For the first time, this de- $\text{NO}_x$  mechanism is validated for hematite, with the adsorbed products ( $\text{NO}_3^-$ ) identified by infrared spectroscopy. The poor photocatalytic efficiency found with the use of pure hematite, the NH sample, is surpassed through the preparation of C-hematite compounds. Efficient behaviour is observed in this photocatalytic process for the RFH samples, exhibiting total  $\text{NO}_x$  removal efficiency values as high as 17%.

**Keywords:**

Photocatalytic Oxidation, Nitrogen Oxides, Iron Oxide.

### 6.1.1. Introduction

Atmospheric pollution has been recognised as one of the most serious environmental problems, causing a major concern for modern society. Large cities are among the areas with higher pollution emissions. Among the most common air pollutants, emitted mainly by traffic, are nitrogen oxides ( $NO_x = NO + NO_2$ ) and volatile organic compounds (VOCs). Unfortunately, several adverse and harmful effects are associated with the presence of  $NO_x$  in the atmosphere: i) human health is affected in several ways when the amount of  $NO_x$  interacting with lung tissues increases: emphysemas, bronchitis, etc.; ii) together with sulfur oxides,  $NO_x$  contributes towards the generation of acid rain. Even though intense regulations have been declared by the USA and Europe communities in order to limit the presence of  $NO_x$  in the atmosphere, the recommended maximum amount of breathable  $NO_x$  in working and urban atmospheres is usually surpassed in the centre of the big cities.<sup>1,2</sup>

It is important to find ways to promote the  $NO_x$  removal from the atmosphere. The use of photochemical oxidation (PCO)-assisted processes has gained great attention by researchers in order to facilitate the degradation of inorganic toxic gases and organic pollutants. In addition, the PCO of  $NO_x$  emissions has become a valid and simple technology over the past ten years, as confirmed by the large number of reports produced<sup>2-9</sup>. By using  $TiO_2$ , as an efficient photocatalyst,  $NO_x$  oxidation is easily promoted with only the participation of atmospheric oxygen, water and UV-A radiation.<sup>10</sup> According to this, new building materials incorporating a  $TiO_2$  additive (de- $NO_x$  materials) are now commercialised as a new tool to combat

---

<sup>1</sup> M.W. Frampton, I.A. Greaves, *Am J Respir Crit Care Med* 179 (2010) 1077-78

<sup>2</sup> M.L. Williams, D.C. Carslaw, *Atmos Res* 45 (2011) 3911-12

<sup>3</sup> L. Cassar, P. Baglioni, International RILEM symposium on photocatalysis, environment and construction materials. Florence: RILEM; 2007

<sup>4</sup> J.S. Dalton, P.A. Janes N.G. Jones, J. A. Nicholson, K.R. Hallam, G.C. Allen, *Environ Pollut* 120 (2002) 415-22

<sup>5</sup> S. Devahasdin, C. Fan Jr., K. Li, D.H. Chen, *J Photochem Photobiol A* 156 (2003) 161-70

<sup>6</sup> C.S. Poon, E. Cheung, *Constr Build Mater* 21 (2007) 1746-53

<sup>7</sup> J. Zhao, X. Yang, *Build Environ* 38 (2003) 645-54

<sup>8</sup> C.H. Ao, S.C. Lee, *Appl Catal B Environ* 44 (2003) 191-205

<sup>9</sup> A.G. Kontos, A. Katsanaki, V. Likodimos, T. Maggos, D. Kim, C. Vasilakos, D.d. Dionysiou, P. Schmuki, P. Falaras, *Chem Eng J* 179 (2012) 151-7

<sup>10</sup> A. Folli, S.B. Campbell, J.A. Anderson, D.E. Macphee, *J Photochem Photobiol A* 220 (2011) 85-93

NO<sub>x</sub> pollution in our cities.<sup>6,11-17</sup> However, samples used in cities like Madrid and Barcelona—with these types of products—have not yielded the expected results when trying to decontaminate NO<sub>x</sub> gases.<sup>18</sup> One of the drawbacks of TiO<sub>2</sub> as a photocatalyst is its poor ability to absorb sunlight. There is no doubt about the excellent performance of TiO<sub>2</sub> as a photocatalyst, but its photocatalytic activity only occurs with UV light of wavelengths shorter than 387 nm, owing to its band-gap of 3.2 eV, which allows us to take advantage of just 4–5% of the energy from sunlight.<sup>19,20</sup> As a consequence the photocatalytic performance of de-NO<sub>x</sub> materials using TiO<sub>2</sub> in dark areas of the cities, shadows of buildings or narrow streets in which there is no direct sunlight, dramatically decreases. Moreover, the performance of these materials will also be lessened in the cities of Central/Northern Europe or North America in which, owing to geography and gloomy weather conditions, only low levels of UV radiation reach to the surface.<sup>21</sup>

- 
- <sup>11</sup> M.M. Ballari, M. Hunger, G. Hüsken, H.J.H. Brouwers *Appl Catal B Environ* 95 (2010) 245-54
- <sup>12</sup> M. Lackhoff, X. Prieto, N. Nestle, F. Dehn, R. Niessner, *Appl Catal B Environ* 43 (2003) 205-16
- <sup>13</sup> M.M. Ballari, M. Hunger, G. Hüsken, H.J.H. Brouwers, *Catal Today* 151 (2012) 71-6
- <sup>14</sup> T. Martin, A. Bertron, E. Ringot, G. Escadeillas, *Build Environ* 46 (2011) 1808-16
- <sup>15</sup> M. Hunger, G. Hüsken, H.J.H. Brouwers, *Cem Concr Res* 40 (2010) 313-20
- <sup>16</sup> G.L. Guerrini, *Constr Build Mater* 27 (2012) 165-75
- <sup>17</sup> R. Sugrañez, J.I. Álvarez, M. Cruz-Yusta, I. Mármol, J. Morales, J. Morales, J.Vila, L.Sánchez, *Build Environ* 69 (2013) 55-63
- <sup>18</sup> D.T. Gea, Technical Workshop on Depolluting Building Materials Applied to Large Infrastructures, Iberian Association of Photocatalysis, Madrid, 2013
- <sup>19</sup> H.Chen, Ch. E. Nanayakkara, V.H. Grassian, *Chem Rev* 112 (2012) 5919-48
- <sup>20</sup> 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, *Appl Catal B Environ* 125 (2012) 331-49
- <sup>21</sup> A. Folli, J.Z. Bloh, M. Strom, T.P. Madsen, T. Henriksen, D.E. MacPhee, *J Phys Chem Lett* 5 (2014) 830-2
- <sup>22</sup> Y. Huang, Z.Ai, W. Ho, M.Chen, S. Lee, *J Phys Chem C* 114 (2010) 6342-9
- <sup>23</sup> Z. Ai, W. Ho, S. Lee, L. Zhang, *Environ Sci Technol* 43 (2009) 4143-50
- <sup>24</sup> E. Luévano-Hipólito, A. Martínez-de la Cruz, Q. L. Yu, H.J.H. Brouwers *Appl Catal A Gen* 468 (2013) 322-6
- <sup>25</sup> Z. Ai, L. Zhang, S. Lee, *J Phys Chem C* 114 (2010) 18594-600
- <sup>26</sup> S. Ge, L. Zhang, *Environ Sci Technol* 45 (2011) 3027-33
- <sup>27</sup> H. Li, S. Yin, Y. Wang, T. Sato, *J Am Ceram Soc* 96 (2013) 1258-62
- <sup>28</sup> S. Yin, B. Liu, P. Zhang, T. Morikawa, K. Yamanaka, T. Sato, *J Phys Chem C* 112 (2008) 12425-31
- <sup>29</sup> N. Todorova, T. Vaimakis, D. Petrakis, S. Hishita, N. Boukos, T. Giannakopoulou, M. Giannouri, S. Antiohos, D. Papageorgiou, E. Chaniotakis, C. Trapalis, *Catal Today* 209 (2013) 41-6
- <sup>30</sup> D. Zhang, M. Wen, S. Zhang, P. Liu, W. Zhu, G.Li, H. Li *Appl Catal B Environ* 147 (2014) 610-6
- <sup>31</sup> C.-H. Huang, I. Wang, Y. Lin, Y. Tseng, Ch. Lu, *J Mol Catal A Chem* 316 (2010) 163-70

Accordingly, in recent years, the research community has begun to devote attention to the study of visible-light photocatalytic materials for this application. Nowadays, this interesting area of research is emerging and only a few materials have been reported:  $Bi_2WO_6$ ,  $BiOBr$ ,  $Bi_2Mo_3O_{12}$ ,  $InVO_4$ ,  $In(OH)_xS_y$ ,  $SrTiO_3$ ,  $N-TiO_2$ ,  $N,S-TiO_2$ ,  $Au-TiO_2$  and  $PtO_x-TiO_2$ .<sup>22-31</sup> Bearing in mind that the future implementation of de- $NO_x$  materials in our cities would be a large-scale operation, the lowest cost materials must be considered. In this sense, we focused our attention on the study of iron oxide, because its abundance, environmentally benign nature and chemical stability make it attractive for use in practical photochemical applications. Increased interest has been found for the study of the hematite phase ( $\alpha-Fe_2O_3$ ), which is the most stable iron oxide with n-type semiconducting properties under ambient conditions, exhibiting a 1.9–2.2 eV band gap to absorb visible light,<sup>32</sup> for which outstanding photocatalytic performances have been found through the preparation of nanoarchitectures.<sup>33-36</sup> To the best of our knowledge, the study of  $Fe_2O_3$  for de- $NO_x$  reactions is restricted to its use as slight load in UV-light photocatalysts —  $SrTiO_3$  and  $N-TiO_2$ <sup>27,28</sup> — with the aim of expanding the photocatalytic action towards visible-light irradiation. The first evidence of the photochemical ability of hematite towards de- $NO_x$  reactions was pointed out by our group. Thus, transformed wastes or  $TiO_2$ -based building materials enriched with iron oxides showed an enhanced behaviour towards the photochemical degradation of  $NO_x$  gases.<sup>37</sup> Conversely, nanostructured  $\alpha-Fe_2O_3$  films evidenced the potential ability to photocatalytically oxidise NO gas.<sup>38</sup>

This work studies the use of hematite,  $\alpha-Fe_2O_3$ , as a photocatalytic material for the capture and oxidation of  $NO_x$  gases, for the first time. In the other hand, it is known that incorporation of carbon content into the matrix of semiconductors enhance their photoactivity.<sup>39,40</sup> On this sense, previous

---

<sup>32</sup> D.A. Wheeler, G. Wang, Y. Ling, Y. Li, Z. Zhang, *Energy Environ Sci* 5 (2012) 6682-702

<sup>33</sup> H. Xie, Y. Li, S. Jin, J. Han, X. Zhao, *J Phys Chem C* 114 (2010) 9706-12

<sup>34</sup> Y. Shi, H. Li, L. Wang, W. Shen, H. Chen *ACS Appl Mater Interfaces* 4 (2012) 4800-6

<sup>35</sup> W. Sun, Q. Meng, L. Jing, D. Liu, Y. Cao, *J Phys Chem C* 117 (2013) 1358-65

<sup>36</sup> D. Barreca, G. Carraro, A. Gasparatto, Ch. Maccato, F. Rossi, G. Salviati, M. Tallarida, Ch. Das, F. Fresno, D. Korte, U. Lavrencic, M. Franko, D. Schemisser, *ACS Appl Mater Interfaces* 5 (2013) 7130-8

<sup>37</sup> R. SUGRÁÑEZ, M. Cruz-Yusta, I. Mármol, J. Morales, L. Sánchez, *ChemSusChem* 6 (2013) 2340-7

<sup>38</sup> G. Carraro, R. SUGRÁÑEZ, C. Maccato, A. Gasparotto, D. Barreca, C. Sada, M. Cruz-Yusta, L. Sánchez, *Thin Solid Films* (2014) 121-7

<sup>39</sup> H.U. Lee, G. Lee, J.C. Park, Y.-C. Lee, S.M. Lee, B. Son, S.Y. Park, C. Kim, S. Lee, S.C. Lee, B. Nam, J.W. Lee, D.R. Rae, J.-S. Yoom, J. Lee, *Chem Eng J* 240 (2014) 91-8

<sup>40</sup> M.-Q. Yang, N. Zhang, Y.-J. Xu, *Appl Mater Interfaces* 5 (2013) 1156-64



works using carbon to increase the efficiency of  $\text{TiO}_2$  as a de- $\text{NO}_x$  photocatalyst were reported.<sup>8,41</sup> Following this strategy, carbon-enriched samples were prepared using inexpensive  $\text{Fe}^{3+}$  salt as a raw material and the resorcinol–formaldehyde (RF) polymer as a carbon source. The chemical, physical and optical properties of the samples were characterised, with the photochemical oxidation properties and capture of  $\text{NO}_x$  gases explained in terms of the specific characteristics of each sample.

---

<sup>41</sup> C.H. Ao, S.C. Lee, *Chem Eng Sci* 60 (2005) 103-9

### 6.1.2. Materials and methods

#### Preparation of nano-hematite and C-hematite composites

The nano- $\alpha$ - $Fe_2O_3$  powders (NH sample) were obtained by using commercial nano- $Fe_2O_3$  maghemite phase as precursor [ $< 50$  nm, iron(III) oxide, Aldrich]. The transformation of maghemite to hematite was carried out through calcination of the precursor sample at  $600^\circ C$  for 4 h. As expected, from the particle size of maghemite sample precursor,<sup>42</sup> the  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  powders preserved the nanometric nature (particle size  $< 100$  nm).

The RF polymer has been previously used with success as a chelating agent in the preparation of transition-metal oxides, with and without carbon content.<sup>43,44</sup> Herein, the C-Hematite compounds were obtained by using the RF polymer as a template, following the methodology reported by Kijima.<sup>45</sup> The reagents were all used as-received and included resorcinol (R, 99%, Aldrich), formaldehyde (F, formaldehyde 37%, methanol 8%, Aldrich), cetyltrimethylammonium bromide (CTAB, Aldrich), 1,3,5-trichlorobenzene (TCB, 98%, Aldrich), sodium hydroxide (NaOH, 96%, Aldrich), hydrochloric acid (HCl, 37%, Aldrich), iron(III) chloride 6-hydrate ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , Panreac) and ethanol (99.5%, Aldrich). In a typical preparation run, an aqueous solution of F (4.2 mL) was added drop-wise to a mixed solution of R (3.00 g), CTAB (5.0 g), NaOH (0.14 g), TCB (1.73 mL) and  $H_2O$  (90 mL) at  $50^\circ C$  under continuous stirring to ensure complete dissolution of all chemicals. Moreover, 25.0 or 1.5 g of  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  was added to the solution with the aim to obtain an iron based RF polymer with final RF/Fe molar ratios of 1/4 (sample RFH-A) or 4/1 (sample RFH-B), respectively. Experiments made with other different RF/Fe ratios conducted to undesired results: negligible carbon content and/or the presence of iron oxide phases different to hematite. The mixtures were heated at  $90^\circ C$  for 24 h. In order to eliminate the excess of reagents<sup>45</sup> a portion (1 g) of the RF polymer- $FeCl_3$  composite was treated with 37 wt% HCl (1 mL) and ethanol (40 mL) under vigorous stirring at room temperature for 4 h. The solid was then filtered, washed with ethanol, dried at  $60^\circ C$  for 24

---

<sup>42</sup> R.M. Cornell, U. Schwertmann (Eds.), *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2nd edn., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003, p. 382

<sup>43</sup> J.Chen, Y.-C. Zou, F. Zhang, F.-F. Guo, G.-D Li, *J Alloys Compd* 563 (2013) 264-8

<sup>44</sup> J.-W. Wen, D.-W. Zhang, Y. Zang, X. Sun, B. Cheng, C.-X. Ding, Y. Yu, C.-H. Chen, *Electrochim Acta* 133 (2014) 515-21

<sup>45</sup> D. Fujikawa, M. Uota, T. Yoshimura, G. Sakai, T. Kijima, *Chem Lett* 35 (2006) 432-3

h and, after this time, heated to 900°C at a rate of 12.5°C min<sup>-1</sup> and kept at this temperature level in air atmosphere for 10 h.

### Instrumentation

The identification of crystalline phases was achieved using X-ray diffraction (XRD) on a Siemens D5000 X-ray diffractometer with CuK<sub>α1,2</sub> radiation. Scanning electron microscopy (SEM) images were obtained with a Jeol JMS-6400 microscope. Diffuse reflectance (DR) spectra were recorded at a scan rate of 30 nm·min<sup>-1</sup> from 300 to 900 nm in 0.5 nm steps, using a Varian Cary 1E spectrophotometer. The modified DR absorption spectra were obtained by using the Kubelka–Munk function,  $F(R) = (1-R)^2/(2R)$ .

Nitrogen absorption isotherms were obtained at 77.4 K on an ASAP 2020 instrument from Micromeritics. Samples were degassed at 105°C for 3 h. Specific surface areas were calculated from N<sub>2</sub> sorption isotherms, using the multipoint Brunauer–Emmett–Teller (BET) method. Infrared (IR) spectra were obtained with a Perkin Elmer FTIR System Spectrum BX. The carbon content was analysed with the Dumas method, which is based on the combustion of the whole sample in an oxygen-enriched atmosphere at a high temperature in order to ensure complete combustion. An EuroVector Elemental Analyser EA3000 equipped with Callidus software (EuroVector SpA, Milan, Italy) was used.

X-ray photoelectron spectra (XPS) were recorded using non-monochromated MgK<sub>α</sub> radiation ( $h\nu = 1253.6$  eV) and a hemispherical analyser operating at a constant pass energy of 29.35 eV (Physical Electronics PHI 5700 spectrometer). Spectra were recorded with the X-ray generator operating at 15 kV and 300 W. The pressure in the analysis chamber was about 10<sup>-7</sup> Pa. Binding energies were corrected against that for C 1s peak of adventitious carbon (and the methyl group) fixed at 284.8 eV, before etching with 4 KeV Ar<sup>+</sup> ions, and for O 1s at 530 eV, as recommend by Yamashita and Hayes.<sup>46</sup> Samples were mounted on a holder without adhesive tape and kept under high vacuum in the preparation chamber overnight prior to transfer to the spectrometer analysis chamber. Survey spectra over the range 0–1100 eV were recorded at a 187.85 pass energy, with each region being scanned several times to ensure an adequate signal-to-noise ratio. Spectra were recorded after each minute of Ar etching. Spectral data were processed by PHI-ESCA V8.0c and Multipack V9.3 software, both from Physical Electronics.

---

<sup>46</sup> T. Yamashita, P. Hayes, *Appl Surf Sci* 254 (2008) 2441-9

High-resolution spectra were fitted after Shirley background correction, and XPS atomic concentrations were calculated from Fe 2p, Fe 3p, O 1s and C 1s photoelectron peak areas, using Shirley background subtraction and sensitivity factors supplied by the spectrometer manufacturer (PHI).

Raman spectra were recorded with a combined dispersive Raman spectrometer (SENTERRA) and a confocal microscope (Olympus BX series) equipped with a Nd:YAG laser (532, 633 and 785 nm) and a charge-coupled device detector. The spectra were registered using 785 nm and powers of 1 and 10 mW. The 785 nm excitation was selected to avoid sample degradation due to the carbon content. For this purpose it is convenient to excite with less energetic wavelengths and a non-absorbing region of the UV-Vis spectrum. Simultaneously, the 785 nm excitation allows the minimization of the fluorescence from the carbon content.

### **Photocatalysis**

The photocatalytic activity of the materials towards the oxidation of NO was studied using a protocol similar to the standardised test method developed for the characterisation of air-purification performance, ISO 22197-1.<sup>47</sup> However, some of the specifications described in this standard were modified in order to obtain better performance with the samples of this study. Thus, the tests were carried out on a 50 x 50 mm sampler holder placed in a laminar flow reactor. The reactor was placed inside a light sealed irradiation box (Solarbox 3000e RH) equipped with a Xe lamp with controlled irradiance. A 300 mg sample was used in each test and irradiated with artificial sunlight (25 and 580  $\text{W m}^{-2}$ , which are UV and visible irradiances, respectively). Air was conveyed by a gas-washing bottle, filled with demineralised water in order to keep the relative humidity of the supplied gas fixed at  $50 \pm 5\%$ . Air and NO gas streams were mixed to obtain the desired concentration (100 ppb NO) and then sent in to the photoreactor. The accurate measurement of the concentration of NO,  $\text{NO}_x$  and  $\text{NO}_2$  was carried out using a chemiluminescence analyser (model Environnement AC32M); a flow rate,  $Q$ , of  $0.30 \text{ L min}^{-1}$  was employed. Figure S1 shows a schematic representation of the continuous flow gas photocatalytic reactor. For each test, the air/NO gas stream ran over the sample in the dark for a period of 10 min without changes in the  $\text{NO}_x$  concentration profiles were observed, discarding the  $\text{NO}_x$  adsorption on the sample surface or its direct

---

<sup>47</sup> ISO 22197-1, Fine Ceramics (Advanced Ceramics, Advanced Technical Ceramics) (2007)

photolysis. Subsequently, the photoreactor was irradiated for 30 min. The removal rate (%) of NO was defined according to the following equation:

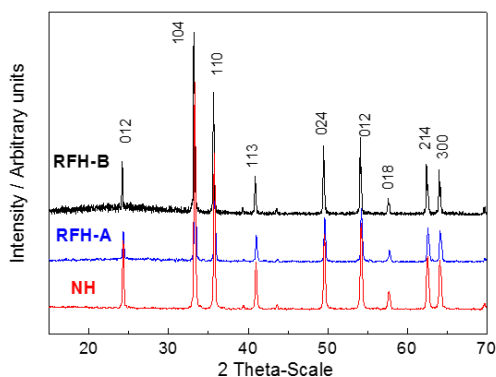
$$\text{NO removal rate (\%)} = ([\text{NO}]_{\text{inlet}} - [\text{NO}]_{\text{outlet}}) / [\text{NO}]_{\text{inlet}} \times 100$$

where  $[\text{NO}]_{\text{inlet}}$  represents the concentration of NO in the feed stream and  $[\text{NO}]_{\text{outlet}}$  is the concentration of NO in the outlet stream.

### 6.1.3. Results and discussion

#### Samples characterisation

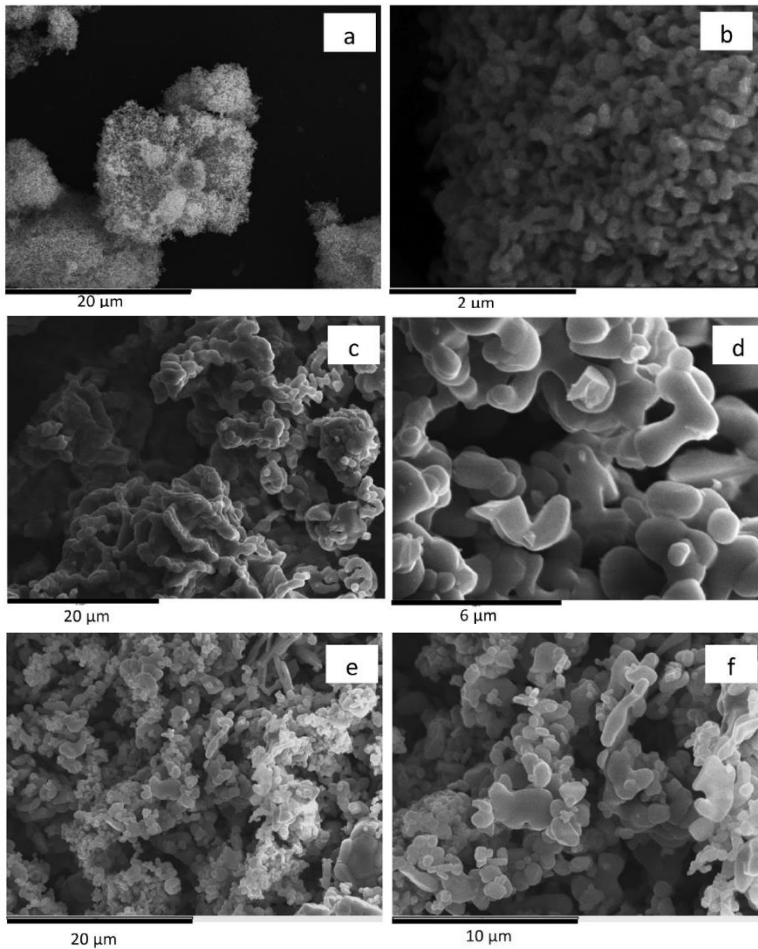
In this study, attention was devoted to the preparation of iron(III) oxide materials of the hematite phase, with different morphological features and carbon contents. Figure 1 shows the XRD patterns collected from the three samples studied: NH, RFH-A and RFH-B. For these specimens, all detected peaks were ascribable to the  $hkl$  reflections of rhombohedral  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematite) [PDF card No. 00-033-0664]. Interestingly, the RFH-B specimen showed a slight increase of the background signal intensity in the  $2\theta = 15\text{--}35^\circ$  range, as a broad and low intense signal. This could be attributed to the presence of a considerable amount of amorphous carbon. In fact, the residual carbon from the pyrolysis of the RF polymer<sup>43</sup>, when calcined at the same temperature under a nitrogen atmosphere, exhibits an XRD pattern similar to those reported for amorphous carbon compounds,<sup>48</sup> with the presence of a broad and intense signal in the same  $2\theta$  range (Figure S2). This evidence is in agreement with the fact that the RFH-B sample presented a higher amount of carbon in its composition. Thus, the carbon contents measured were 0.9 and 3.5% for the RFH-A and RFH-B samples, respectively, and the value was negligible in the case of the NH sample. However, it is clear that the C content in the RFH samples increased with the RF/Fe ratio used in the synthesis.



**Figure 1** XRD patterns of the NH, RFH-A and RFH-B samples.

<sup>48</sup> W. Ruland, in: P.L. Walker (Ed.), Chemistry and Physics of Carbon, Marcel Dekker, New York, 1968, pp. 1-84

Large differences were found in the morphology of these samples (Figure 2). The SEM images show that the NH sample maintained the nanometric nature of the commercial maghemite precursor, appearing as agglomerates of round nanoparticles of 70–110 nm in size (Figures 2a and 2b).



**Figure 2** Typical SEM images of (a and b) NH, (c and d) RFH-A and (e and f) RFH-B samples.

Conversely, the use of RF as a template modified the particle size and organisation. When a low RF/Fe ratio (1/4) was used in the synthesis (HRF-A

sample), a framework composed of self-assembled flakes with large rounded particles of a micronic size (1–2  $\mu\text{m}$ ) is observed (Figures 2c and 2d). However, by increasing the RF/Fe ratio up to 4, agglomerates of independent micronic particles appeared which were smaller in size (0.7–1.5  $\mu\text{m}$ ; Figures 2e and 2f). As the SEM images revealed, no high specific-surface-area values are expected from these type of structures, as they have dense agglomerates of nanoparticles (NH), compact microstructures (HRF-A) or micronic particles (HRF-B). In fact, the BET surface areas measured were 5.1, 0.4 and 0.9  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  for samples NH, HRF-A and HRF-B, respectively. In the case of the NH sample, the value obtained is similar to that previously reported for  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  nanopowders.<sup>49</sup>

The chemical composition of the iron oxide samples was confirmed through the study of their corresponding XPS and Raman spectra. The XPS spectra obtained for the RFH-B sample (representative of the three samples studied) is shown in Figure 3. The spectrum of the Fe 2p region exhibits broad  $2p_{1/2}$  and  $2p_{3/2}$  signals, which are useful to identify, according to their binding energies, the presence of different iron oxidation states in the sample. The  $2p_{3/2}$  peaks for  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  are expected at 711.6 and 709.7 eV, respectively.<sup>50,51</sup> The observed positions were at 711.3 and 725 eV, which correspond to that reported for  $2p_{1/2}$  and  $2p_{3/2}$  signals, respectively, of  $\text{Fe}^{3+}$  in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .<sup>46</sup> The presence and position of the shake-up satellite pattern of the Fe 2p region is also sensitive to the oxidation state and can be used to distinguish between both iron valences. As expected for  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , the satellite signal appeared 8 eV higher than the main Fe  $2p_{3/2}$  peak (719.2 eV), whereas a signal at around 715 eV would be expected for the existence of  $\text{Fe}^{2+}$ .<sup>46,52</sup> Moreover, it has been reported that no Fe  $2p_{3/2}$  satellite peak is observed for  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .<sup>46,53,54</sup> Nevertheless the presence of satellites in the 2p region makes deconvolution difficult; thus, it is advisable to also analyse the Fe 3p region. The Fe 3p XPS region (Figure 3b) shows only one main peak at 55.6 eV, owing to the fact that the XPS spectrometer does not have the resolution to resolve the  $3p_{3/2}$  and  $3p_{1/2}$  peaks. The presence of  $\text{Fe}^{3+}$  was again corroborated by deconvolution of the 3p region, which was carried out considering the Fe

<sup>49</sup> G.K. Pradhan, K.M. Parida, *Appl Mater Interfaces* 3 (2011) 317-23

<sup>50</sup> T.-C. Lin, G. Seshadri, J.A. Kelber, *Appl Surf Sci* 199 (1997) 83-92

<sup>51</sup> J. Morales, L. Sánchez, F. Martín, F. Berry, X. Ren, *J Electrochem Soc* 159 (2005) A1748-54

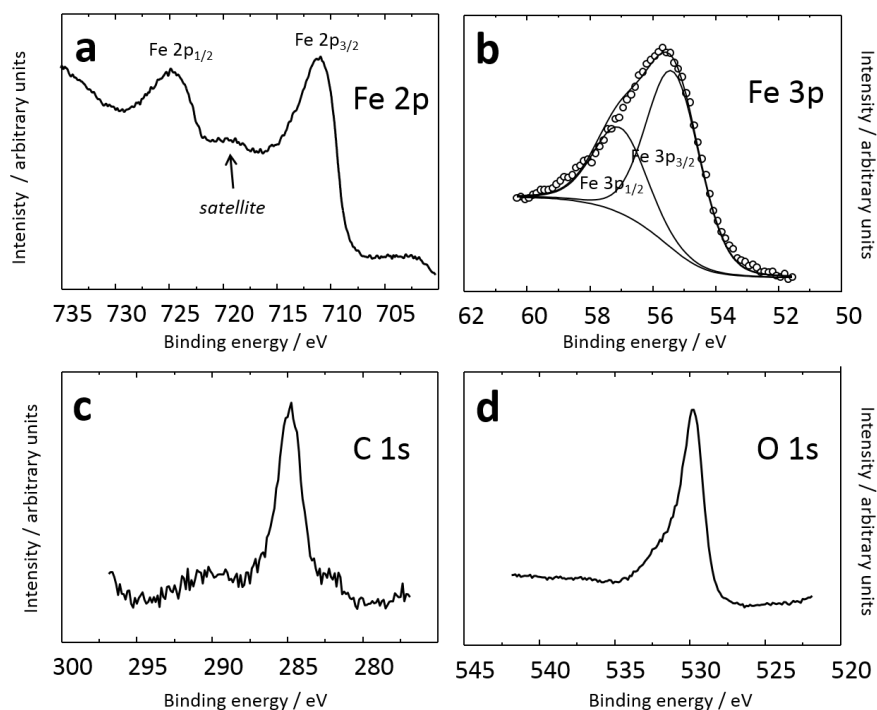
<sup>52</sup> R.S. Schrebler, L. Ballesteros, A. Burgos, E.C. Muñoz, P. Grez, D. Leinen, F. Martín, J.R. Ramos-Barrado, E.A. Dalchiele, *J Electrochem Soc* 158 (2011) D500-5

<sup>53</sup> N. Muhler, R. Schögl, G. Ertl, *J Catal* 138 (1992) 413-44

<sup>54</sup> D.D. Hawn, B.N. DeKoven, *Surf Interface Anal* 10 (1987) 63-74



$3p_{3/2}$  peak at 55.6 eV, a constant full width half maximum of 2.0, a  $3p_{1/2}/3p_{3/2}$  peak-area ratio of 0.5,<sup>55</sup> and the fact that no signal was observed at the binding-energy value expected for  $\text{Fe}^{2+}$ , that is, at 53.7 eV. Figures 3c and 3d show the C 1s and O 1s regions, respectively, after 1 min  $\text{Ar}^+$  etching, for the RFH-B sample. The persistence of the C 1s signal after etching is indicative of the carbon presence in the sample, confirming the chemical analysis results.



**Figure 3** XPS spectra obtained from RFH-B sample surface after 1 min etching with  $\text{Ar}^+$ : (a) Fe 2p, (b) deconvolution of Fe 3p, (c) C 1s and (d) O 1s regions

Additionally, the Raman spectra of the three samples are shown in Figure S3. It is known that goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) and lepidocrocite ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) are strongly Raman scattering, whereas magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) and, especially, maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) are relatively weak Raman scatterers. However, owing

<sup>55</sup> G. Riveros, D. Ramírez, E. A. Dalchiale, R. Marotti, P. Grez, F. Martín, J.R. Ramos-Barrado, J Electrochem Soc 161 (2014) D353-61

to the existence of structural differences between their Raman spectra, the presence of hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )—another strong scatterer—can be easily distinguished. The seven expected optical modes of even symmetry ( $2A_{1g} + 5E_g$ ) for the Raman spectrum of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  were observed in the spectra of the three samples. In the case of the NH sample, these modes were located at 226 and 496 ( $A_{1g}$ ), as well as 245, 293, 299, 411 and 612  $\text{cm}^{-1}$  ( $E_g$ ). Even though the small peak at 660  $\text{cm}^{-1}$  could be assigned to magnetite inclusions, owing to the fact that  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  has a strong Raman band at 660  $\text{cm}^{-1}$ ,<sup>56</sup> this has also been reported in a number of characterisation studies of hematite. These studies consider this band as a characteristic of the hematite being related to the existence of a large number of defects in the hematite, in particular in surface and grain-boundary disorders.<sup>57,58</sup> The Raman peak intensity correlates with the crystallite size. The asymmetric line at 290–298  $\text{cm}^{-1}$  is usually reported as a doublet of  $E_{1g}$  symmetry and cannot easily be resolved.<sup>59</sup> The inset in Figure S3 shows the deconvolution of this doublet for the NH sample. No other peaks were detected, indicating that the samples are  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and free from other iron oxides or oxyhydroxides phases. Figure S3 also shows a shift in the peak positions, corresponding to the seven optical modes in the Raman spectra of the RFH-A and RFH-B samples, varying from sample to sample and being more evident than in the NH sample. This shift in the peak positions could be due to differences in the chemical composition and, to some degree, could be dependent on variations in crystallinity, grain size and morphology. As mentioned above, an important difference between these samples is the carbon content.

The optical properties of the target iron-oxide materials were analysed by UV/Vis–near IR absorption spectroscopy. Figure 4 reports optical spectra in the 400–900 nm visible-light range. The measured spectral shapes agreed, to a good extent, with those previously reported for  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  oxide.<sup>60</sup> Three main signals appears in the visible range at 575, 650 and 860 nm, which can be assigned to the  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$ ,  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  and  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$

---

<sup>56</sup> I. Cesar, K. Sivula, A. Kay, R. Zboril, M. Grätzel, *J Phys Chem C* 113 (2009) 772–82

<sup>57</sup> D. Bersani, P.P. Lottici, A. Montenero, *J Raman Spectrosc* 30 (1999) 355–60

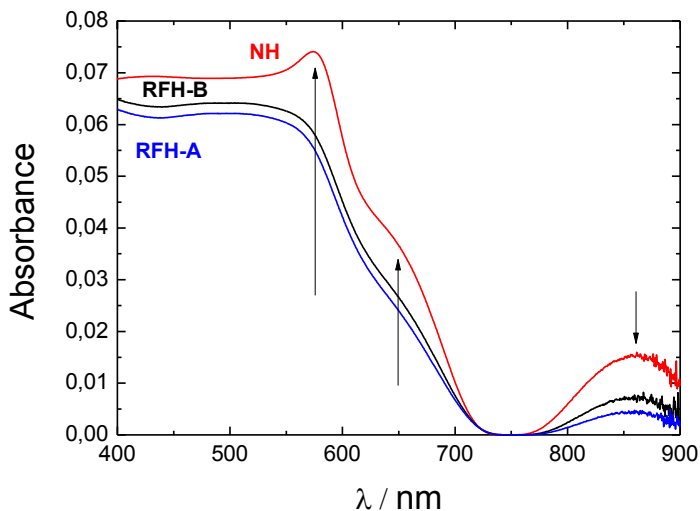
<sup>58</sup> A.A. Tahir, K.G.U. Wijayantha, S. Saremi-Yarahmadi, M. Mazhar, V. McKee, *Chem Mater* 21 (2009) 3763–72

<sup>59</sup> P. Lottici, C. Baratto, D. Bersani, G. Antonioli, A. Montenero, M. Guarneri, *Opt Mater* 9 (1998) 368–72

<sup>60</sup> I. Mármol, P. Ballester, S. Cerro, G. Monrós, J. Morales, L. Sánchez, *Cem Concr Compos*, 32 (2010) 617–22

<sup>61</sup> A.B. Lever, *Studies in Physical and Theoretical Chemistry Inorganic Electronic Spectroscopy*. Editorial Elsevier (1986)

transitions that are typical of the octahedral  $\text{Fe}^{3+}$  ion in hematite<sup>61</sup>. The presence of carbon decreased, as the band intensity decreased throughout the absorption range. The acquired diffuse reflectance spectra have been converted to Kubelka-Munk function by  $F(R) = (1-R)^2/(2R)$ . As  $F(R)$  is proportional to the absorption coefficient, the absorption coefficient in Tauc's equation can be substituted by  $F(R)$ , therefore Tauc's equation transforms in  $(h\nu F(R))^n = A(h\nu - E_g)$ , being  $n = 2$  for direct allowed transition,  $A$  is a constant,  $h$  is Planck's constant and  $\nu$  the frequency. By fitting linear some points around the inflexion point and extrapolating to intercept the  $h\nu$  axe (we have done this numerically) we found that the band gaps is 2.1 eV for the hematite (NH), which agrees with it is expected for the bulk  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . The band gap reduces as the carbon content is increased,  $E_g = 2.0$  and  $E_g = 1.9$  eV for RFH-A and RFH-B, respectively. Figure S4 shows (a) the  $(h\nu F(R))^n$  and (b) the first derivative versus  $h\nu$  plots for NH and RFH-A samples.

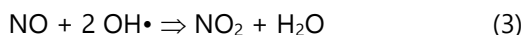
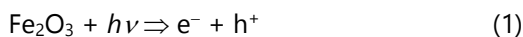


**Figure 4** The absorption spectra for NH, RFH-A and RFH-B samples.

### **NO<sub>x</sub> photocatalytic oxidation test**

Subsequently, attention was devoted to the photocatalytic degradation of NO in order to demonstrate the potential application of hematite in air purification. Figure 5a shows the nitric oxide (NO), nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>) and total oxide (NO<sub>x</sub> = NO + NO<sub>2</sub>) concentration profiles

obtained during the NO oxidation test under UV-Vis light irradiation. These profiles are characterised by three common stages. i) The absence of UV-Vis light irradiation, as neither activation of the  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sites nor NO oxidation took place. The concentration of NO was kept constant at 100 ppb during the first 10 min. ii) Under UV-Vis light irradiation, the heterogeneous photocatalytic reaction took place and the oxidation of the pollutant began. The decrease in NO concentration reached its maximum (around 12.5%) and became constant in this period of time, indicating complete activation of the  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sites. iii) During the last 10 min of the test, when the irradiation was off, the NO concentration returned to its initial value. The photochemical process can be explained as follows: as the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles are irradiated by UV-Vis light irradiation, an electron in the valence band (VB) acquires the energy of a photon to become a photogenerated electron (e<sup>-</sup>), which migrates to the conduction band (CB) and simultaneously leaves behind a photogenerated hole (h<sup>+</sup>), as shown in Reaction (1). The pair of mobile charges produced can reach the surface of the semiconductor particle and initiate the redox process. On the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle surface, the H<sub>2</sub>O molecule reacts with h<sup>+</sup> to produce a hydroxyl radical,<sup>62,63</sup> (Reaction (2)). Subsequently, the hydroxyl radicals (OH•) lead to the oxidation of NO to NO<sub>2</sub>, which, in turn, produces nitrite and nitrate ions (Reactions (3) to (5)). Moreover, the photoexcited electron in the conduction band can react with oxygen to form superoxide radical and this reactive oxygen specie (ROS) can participate in the final oxidation of NO<sub>x</sub> to nitrate ions (Reactions (6) and (7)).<sup>17,23,64</sup> Even though the photocatalytic activity decreased with time, owing to the accumulation of nitrite/nitrate compounds on surface, this kind of slight deactivation could be easily regenerated by washing the photocatalyst with water.<sup>23,65</sup>



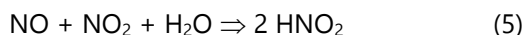
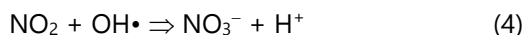
---

<sup>62</sup> M. Niu, F. Huang, L. Cui, P. Huang, Y. Yu, Y. Wang, *ACS Nano* 4 (2010) 681-8

<sup>63</sup> B.Y. Yu, S.Y. Kwak, *J Mater Chem* 22 (2012) 8345-53

<sup>64</sup> S. Banerjee, S.C. Pillai, P. Falaras, K.E. O'Shea, J.A. Byrne, D.D. Dionysiou, *J Phys Chem Lett* 5 (2014) 2543-54

<sup>65</sup> T. Ibusuki, in: M. Haneko, I. Okura, *Photocatalysis: Science and Technology*. Editorial Springer (2002)



To gain more of an insight into the photocatalytic reaction mechanism, IR spectra of the NH sample, before and after irradiation, were measured to investigate the presence of absorbed products (Figure 5b). Before irradiation (in the dark), no bands concerning N–O vibration modes were detected. The low intensity band at  $1649 \text{ cm}^{-1}$  corresponds to the existence of large numbers of residual hydroxyl groups, which imply the O–H vibrating mode of traces of adsorbed water. Conversely, the intense bands at lower frequencies,  $573$  and  $470 \text{ cm}^{-1}$ , could be attributed to Fe–O vibration modes of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .<sup>49</sup> New bands in the  $800\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$  range appear in the spectra obtained after irradiation. The bands located at  $879$ ,  $998$ ,  $1170$  and  $1380 \text{ cm}^{-1}$  correspond to the stretching vibrations of  $\text{NO}_3^-$ , and the low intensity and broad band at  $1460 \text{ cm}^{-1}$  can be ascribed to monodentate nitrite ( $-\text{ONO}^-$ ),<sup>25,66,67</sup> confirming that photocatalytic oxidation of NO took place.

As  $\text{NO}_2$  is more toxic than  $\text{NO}$ ,<sup>68</sup> the photocatalyst performance should be evaluated by the total  $\text{NO}_x$  removal. From Figure 5a, it is observed that an important amount of  $\text{NO}_2$  is released during the irradiation of the sample. Thus, around half of the NO molecules follows Reaction (3) but not Reactions (4), (5) and (7) giving nitrite/nitrate species, which could be adsorbed on hematite surface and, therefore, the  $\text{NO}_x$  removal efficiency results were very poor ( $\approx 6\%$ ). This can be explained on the basis of the photocatalytic properties inherent to hematite. In the case of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $1.9\text{--}2.2 \text{ eV}$  band gap), the VB and CB are positioned in such a way that the redox potential of the VB hole is sufficient to promote Reaction (2), but the CB electron is not sufficiently negative to generate superoxide radicals in Reaction (6).<sup>69</sup> Conversely, the characteristic short excited-state lifetime (ca. 1 ps) and small hole-diffusion length (ca. 2–4 nm) of hematite<sup>32</sup> promote fast

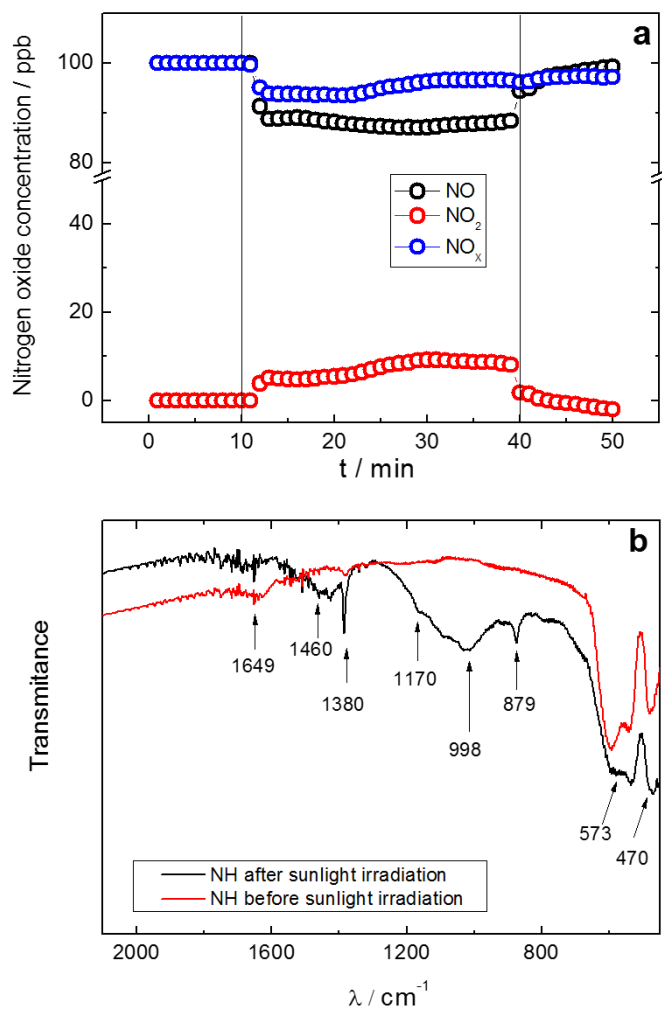
<sup>66</sup> F. A. Miller, C.H.H. Wilkins, *Anal Chem* 24 (1952) 1253-94

<sup>67</sup> Q. Wu, Ch. Yang, R. Van de Krol, *Catal Today* 225 (2014) 96-101

<sup>68</sup> R.S. Wade, C.E. Castro, *Chem Res Toxicol* 9 (1996) 1382-90

<sup>69</sup> R. Vinu, G. Madras, *J Indian Inst Sci* 90 (2010) 189-230

hole/electron recombination, thus limiting the existence of sufficient hydroxyl radicals to promote Reaction (4).



**Figure 5** (a) Nitrogen oxide concentration profiles obtained during the photochemical degradation of NO gas, under UV-Vis light irradiation, over the NH sample. (b) IR spectra of NH sample before and after the NO<sub>x</sub> degradation test.

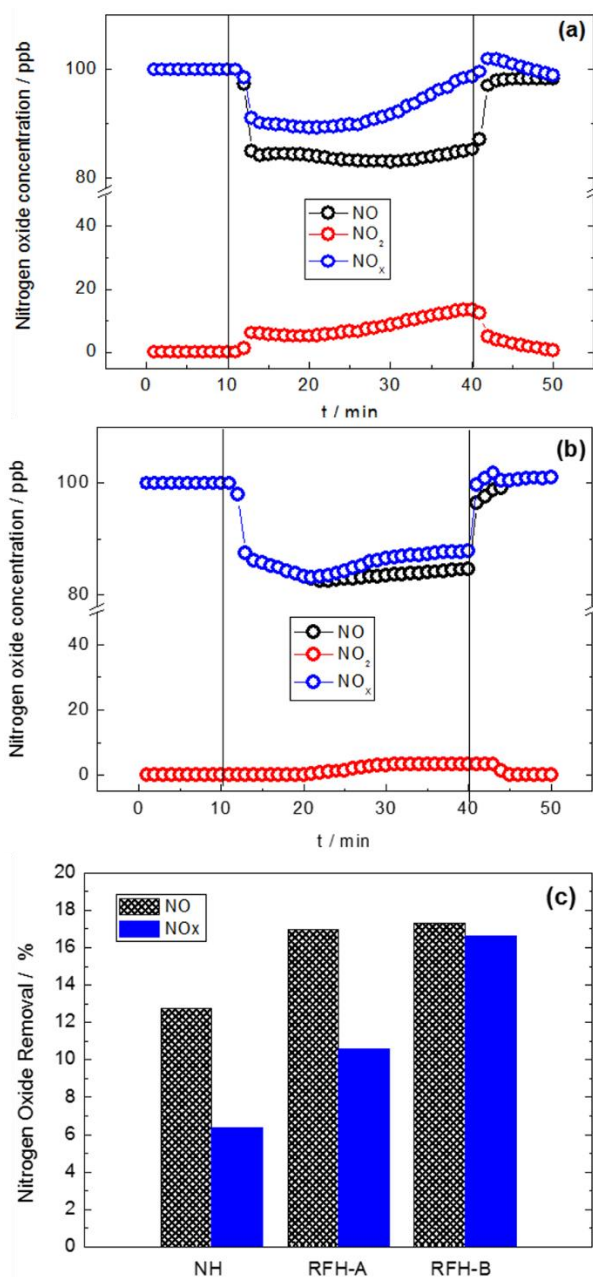
### C-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples and NO<sub>x</sub> removal

The RFH-A and RFH-B samples, hematite with different carbon contents, were prepared with the aim of enhancing the photocatalytic behaviour of hematite towards the NO conversion. The use of carbon is justified by its NO-adsorption ability.<sup>8</sup> This strategy has previously been reported for the TiO<sub>2</sub> system and using activated carbon (AC) filters. Thus, the NO removal efficiency increased from 83 to 97% when TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/AC filters were used, respectively.<sup>41</sup> Figure 6 shows the efficiency of the photocatalytic process of removing NO<sub>x</sub> gases when RFH samples are used. Despite the fact that the active surface of these samples is lower than that of NH, the NO conversion is higher, with 18% of NO molecules oxidised under irradiation (Figures 6a and 6b). More interestingly, the NO<sub>2</sub> release is minimised by increasing the carbon content. Figure 6c shows a comparison of the NO and NO<sub>x</sub> removal efficiencies for the three samples. Clearly, the PCO efficiency increases with increasing carbon content, and this relationship is more important in the case of NO<sub>x</sub> removal. The RFH-B sample exhibits the best total NO<sub>x</sub> removal efficiency, with a value of 17%, which is three times higher than that obtained with the NH sample. These results can be explained by considering that the presence of carbon facilitates the adsorption of NO molecules, which are then transferred to Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and transformed into NO<sub>2</sub> by the just produced  $h^+$  holes prior to hole/electron recombination. The rising number of NO<sub>2</sub> molecules that remain adsorbed on the hematite surface probably have sufficient time to be oxidised to NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, following Reaction (4), as suggested by the small NO<sub>2</sub> profile observed for the RFH-B sample during irradiation. Moreover, as reported in previous works concerning to the use of carbon-containing TiO<sub>2</sub> for de-NO<sub>x</sub> applications,<sup>70,71</sup> the enhanced photocatalytic behaviour could be also ascribed to the effect of carbonaceous species' structure on reducing the probability of hole/electron recombination.

---

<sup>70</sup> Y.-H. Tseng, C.-H. Kuo, *Catal Today* 174 (2011) 114-20

<sup>71</sup> Y. Huang, W. Ho, S. Lee, L. Zhang, G. Li, J.C. Yu, *Langmuir* 24 (2008) 3510-6



**Figure 6** Nitrogen oxide concentration profiles obtained during the photochemical degradation of NO gas, under UV-Vis light irradiation, over (a) RFH-A and (b) RFH-B samples. (c) Nitrogen oxide removal efficiency for the  $Fe_2O_3$  samples studied.



In the other hand, the preliminary tests to evaluate the deactivation/regeneration of photocatalyst during successive reactions seem to be very promising. In the case of RFH-B sample the tests were performed by executing three additional recycling reactions for the photocatalytic degradation of NO under UV-Vis light irradiation. Between experiments, with the aim to eliminate the nitrite/nitrate compounds accumulated on surface, the sample was washed with distilled water. From Figure S5 no obvious loss of the photocatalytic activity was observed indicating the good regeneration of RFH-B photocatalyst after each cycle.

The total NO<sub>x</sub> removal efficiency observed for the RFH-B sample (17%) is similar to that reported for other visible-light photocatalysts, InVO<sub>4</sub> and In(OH)<sub>x</sub>S<sub>y</sub>,<sup>25,26</sup> however, the initial rate constants for NO<sub>x</sub> degradation are almost two times higher for the hematite samples (Figure S6), indicating its promising use for air purification. For comparison purpose, the TiO<sub>2</sub> Evonik-P25 photocatalytic additive was used. Thus, the efficacy of both RFH-B and TiO<sub>2</sub>-P25 samples to promote the de-NO<sub>x</sub> reaction under visible-light irradiation was studied (Figure S7). The hematite sample remained active towards the photochemical process whereas the titanium dioxide was inert. Under similar conditions (visible-light irradiation with  $\lambda > 510$  nm), the NO<sub>x</sub> removal efficiency of N- and S-doped TiO<sub>2</sub> systems was around 12%,<sup>28,29</sup> and only high and interesting values (> 35% PCO efficiency) were obtained through the use of platinum, a very expensive metal, as dopant element<sup>28,31</sup> or by using N-F- as co-dopants.<sup>72</sup>

---

<sup>72</sup> A.V. Katsanaki, A.G. Kontos, T. Maggos, M.Pelaez, V. Likodimos, E.A. Pavlatou, D.D. Dionysiou, P. Falaras, *Appl Catal B Environ* 140-1 (2013) 619-25

#### 6.1.4. Conclusions

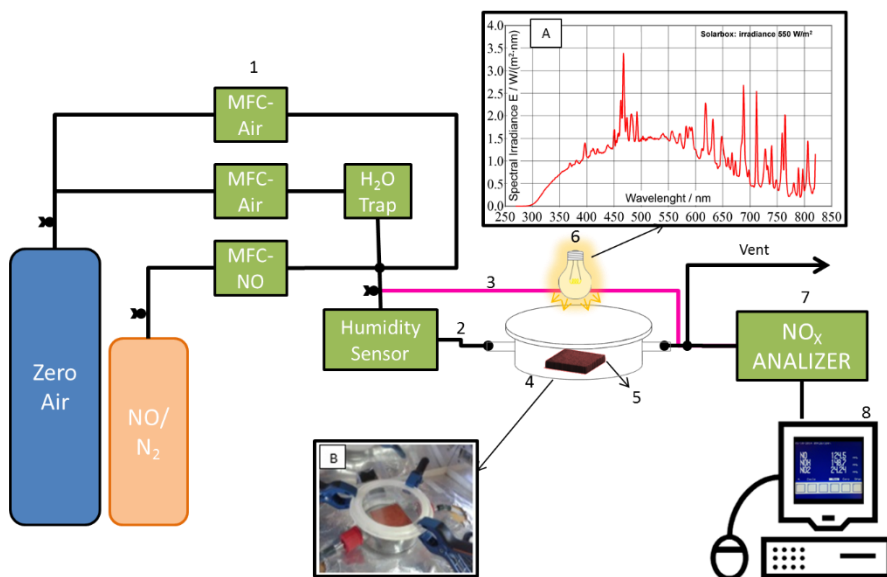
In this work, hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) was proposed as an efficient de- $\text{NO}_x$  photocatalyst. Three samples were studied: NH, RFH-A and RFH-B. The RFH samples were obtained by using resorcinol–formaldehyde as a template and carbon source. The combined use of XRD, XPS and Raman techniques revealed that all samples contained  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , and the presence of other iron oxides or oxyhydroxides phases was discarded. Moreover, the presence of C in the RFH samples was stated by chemical analysis and XPS study, appearing in the amount of 0.9 and 3.5% for RFH-A and RFH-B samples, respectively.

The proposed photochemical oxidation (PCO) mechanism and capture of  $\text{NO}_x$  gases imply the participation of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  with atmospheric oxygen, water and UV-A radiation. This mechanism follows the  $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3^-$  photo-oxidation process, from which NO and  $\text{NO}_2$  toxic gases are retained as  $\text{HNO}_2/\text{NO}_3^-$  on hematite particles surface. For the first time, this de- $\text{NO}_x$  mechanism was validated for hematite being the adsorbed products ( $\text{NO}_3^-$ ), which were identified by IR spectroscopy. Nevertheless, the photocatalytic process shows a very low performance in pure hematite (the NH sample), because of the inherently poor photocatalytic properties. However, the efficiency of hematite towards the PCO de- $\text{NO}_x$  process was clearly enhanced in C-hematite compounds. On RFH samples the release of  $\text{NO}_2$  gas, produced during the PCO process, was mitigated and the total  $\text{NO}_x$  removal efficiency was as high as 17%. The presence of C probably assists in the PCO process, owing to its  $\text{NO}$ -adsorption ability and by reducing the probability of hole/electron recombination.

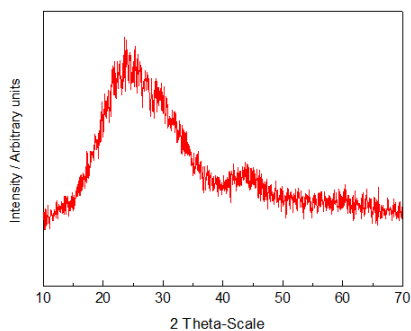
#### Acknowledgements

This work was funded by Junta de Andalucía (Group FQM-175 and P09-FQM-4764 Project from Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa) and the European Union (Programa Operativo FEDER de Andalucía 2007-13).

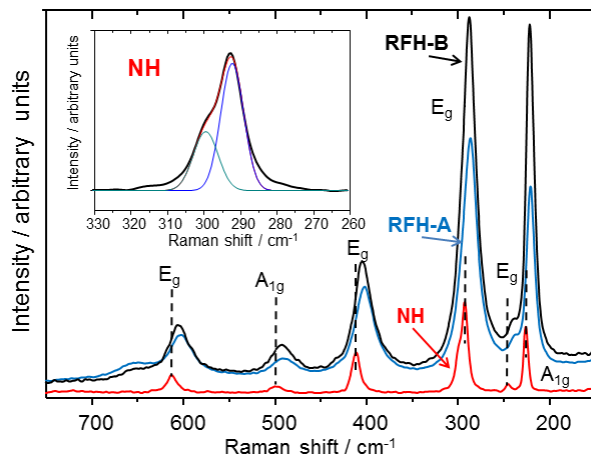
## 6.1.5. Appendix A. Supplementary data



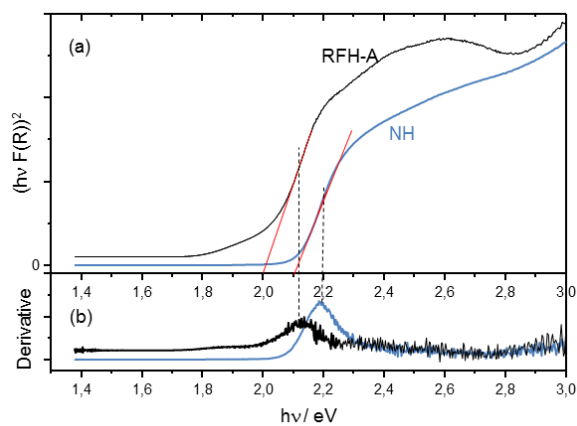
**Figure S1** Schematic presentation of the continuous flow gas environmental reactor used for this study. 1: MFC (Mass Flow Controllers); 2: Sample Line; 3: By-Pass Line; 4: Reaction Chamber; 5: Sample holder; 6: UV-Vis Lamp; 7: NO<sub>x</sub> Analyzer; 8: Data Recorder. (A) Spectral distribution of the Xe lamp. (B) Image corresponding to the quartz reaction chamber.



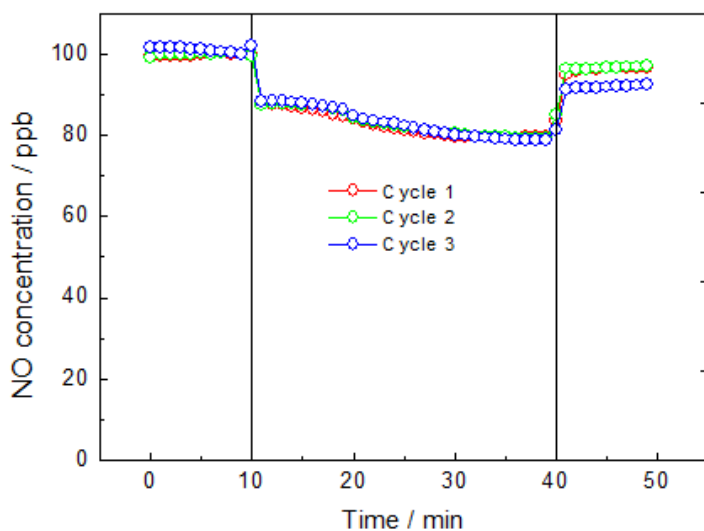
**Figure S2** XRD pattern of residual carbon obtained from the pyrolysis of RF polymer.



**Figure S3** Raman spectra of NH, RFH-A and RFH-B samples. Inset: Deconvolution of the doublet formed by two  $E_g$  bands, corresponding to the NH sample.

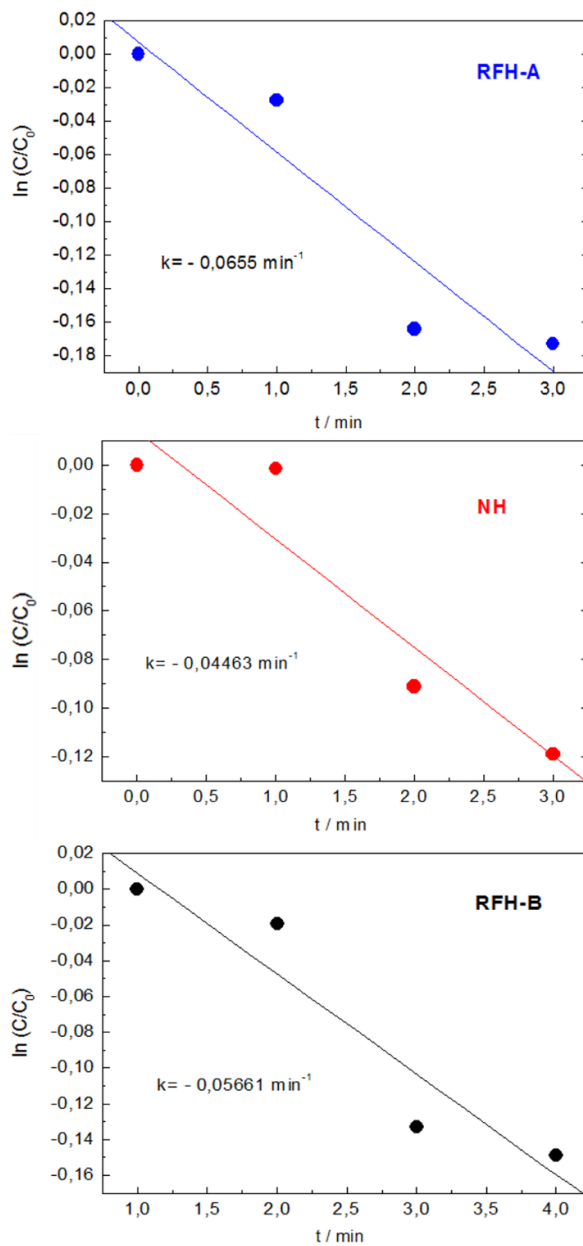


**Figure S4** (a)  $(h\nu F(R))^n$  and (b) first derivative versus  $h\nu$  plots for NH and RFH-A samples.

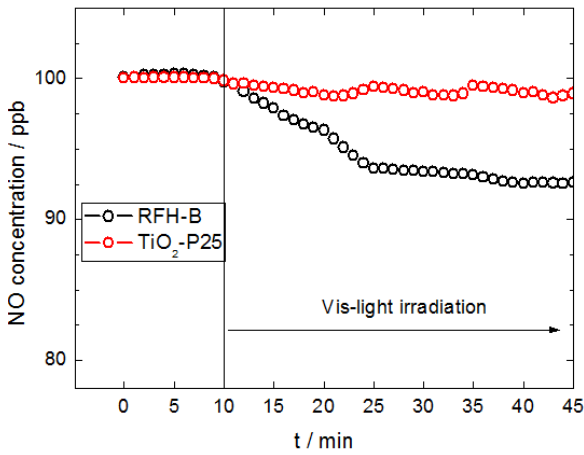


**Figure S5** Concentration profiles obtained for RFH-B sample during successive experiments of photochemical degradation of NO gas under UV-Vis light irradiation.

Successive additional cycling reactions were performed to evaluate the deactivation/regeneration ability of RFH-B photocatalyst. Between experiments, with the aim to eliminate the nitrite/nitrate compounds accumulated on surface, the sample was washed with distilled water, filtered and dried at 60°C for 24 h.



**Figure S6** Variation of the NO concentration: dependence of  $\ln(C/C_0)$  on irradiation time in the presence of different  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  samples.



**Figure S7** Concentration profiles obtained for RFH-B and TiO<sub>2</sub>-P25 samples during the photochemical degradation of NO gas under visible light ( $\lambda > 510$  nm).

Based on previous works (*P. Falaras et al. in Applied Catalysis B: Environmental* 130-131 (2013) 14-24) and our own experience, we know that TiO<sub>2</sub>-P25 absorbs Visible-light with  $\lambda < 500$  nm. For this reason these experiments were performed by using a  $\lambda > 510$  nm filter, and a high pressure sodium vapour lamp (Please, to see the corresponding spectral distribution in the underneath figure), even though this means to reduce the Visible light absorption spectra for hematite.

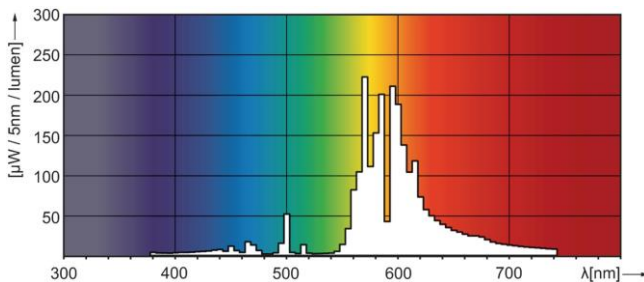


Figure obtained from supplier in:

[http://www.ecat.lighting.philips.es/l/lamparas-profesionales/lamp.-de-descarga-alta-intensidad/son-sodio-alta-presion/master-son-t-pia-plus/928158409227\\_eu/](http://www.ecat.lighting.philips.es/l/lamparas-profesionales/lamp.-de-descarga-alta-intensidad/son-sodio-alta-presion/master-son-t-pia-plus/928158409227_eu/)







## 6.2. Nanostructured iron(III) oxides: From design to gas- and liquid-phase photo-catalytic applications

Thin Solid Films 564 (2014) 121–127



Contents lists available at ScienceDirect

Thin Solid Films

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/tsf](http://www.elsevier.com/locate/tsf)

### Nanostructured iron(III) oxides: From design to gas- and liquid-phase photo-catalytic applications

G. Carraro<sup>a</sup>, R. Sugañez<sup>b</sup>, C. Maccato<sup>a,\*</sup>, A. Gasparotto<sup>a</sup>, D. Barreca<sup>c</sup>, C. Sada<sup>d</sup>, M. Cruz-Yusta<sup>b</sup>, L. Sánchez<sup>b,\*\*</sup><sup>a</sup> Department of Chemistry, Padova University and INSTM, 35131 Padova, Italy<sup>b</sup> Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, Universidad de Córdoba, 14071 Córdoba, Spain<sup>c</sup> CNR-ENI and INSTM, Department of Chemistry, Padova University, 35131 Padova, Italy<sup>d</sup> Department of Physics and Astronomy, Padova University, 35131 Padova, Italy

#### ARTICLE INFO

##### Article history:

Received 23 December 2013

Received in revised form 21 May 2014

Accepted 21 May 2014

Available online 28 May 2014

**Abstract**

The development of sunlight-activated and environmentally friendly photo-catalysts for wastewater treatment and air purification is an open scientific and technological challenge. In this regard, the present work reports on a Chemical Vapor Deposition route to phase-pure iron(III) oxide nanosystems [ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematite) and  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (bixbyite)]. The obtained polymorphs have been characterized in detail in their nanostructure, composition, morphology and optical properties. The synthesized supported Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanomaterials have also been tested in the photo-degradation of a model organic dye (methylene blue) in the liquid phase, as well as in the photooxidation of NO in air, both activated by simulated solar light. The obtained results, of interest for eventual use in water and air purification, are critically discussed as a function of nanosystem chemico-physical properties.

**Keywords:**

Iron Oxide, CVD, Photo-catalysis, Solar Light, Degradation

### 6.2.1 Introduction

The design and synthesis of efficient semiconductor photo-catalysts activated by solar light have received great attention for the purification of wastewater and air.<sup>1,11</sup> In this context,  $\text{TiO}_2$  has been widely studied in various forms due to its chemical/thermal stability and high activity towards a broad variety of photo-catalytic processes.<sup>4-6</sup> Nevertheless, the large  $\text{TiO}_2$  band gap ( $E_G \approx 3.4$  eV) results in limited activity under sunlight illumination, since only 4–5% of the overall solar radiation can be efficiently exploited.<sup>8,12-15</sup> As a consequence, the fabrication of photo-catalysts enabling a more efficient sunlight harvesting is a key point for technological applications.<sup>9,11,16</sup> In this regard, iron(III) oxide polymorphs (such as:  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) represent possible alternatives thanks to their efficient absorption in the visible range, low cost, non-toxicity, and chemical stability.<sup>4,14,16-25</sup> Despite these promising properties, the photo-catalytic performances of the most stable phase (hematite,  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) are detrimentally affected by recombination losses and

---

<sup>1</sup> G.Y. Zhang, Y. Feng, Q.-S. Wu, Y.-Y. Xu, D.-Z. Gao, *Mater Res Bull* 47 (2012) 1919-24

<sup>2</sup> Y. Wang, Z. Shi, C. Fan, X. Wang, X. Hao, Y. Chi, *J Solid State Chem* 199 (2013) 224-9

<sup>3</sup> H. Wang, Y. Huang, *Hazard Mater* 191 (2011) 163-9

<sup>4</sup> X. Zhou, H. Yang, C. Wang, X. Mao, Y. Wang, G. Liu, *J Phys Chem* 114 (2010) 17051-61

<sup>5</sup> M. Signoretto, E. Ghedini, V. Trevisan, C.L. Bianchi, M. Ongaro, G. Cruciani, *Appl Catal B*, 95 (2010) 130-6

<sup>6</sup> K. Hashimoto, K. Sumida, S. Kitano, K. Yamamoto, N. Kondo, Y. Kera, H. Kominami, *Catal Today* 144 (2009) 37-41

<sup>7</sup> P. Mäkie, P. Persson, L. Österlund, *J Phys Chem C* 116 (2012) 14917-29

<sup>8</sup> G. Hüsken, M. Hunger, H.J.H. Brouwers, *Build Environ* 44 (2009) 2463-74

<sup>9</sup> Z. Ai, W. Ho, S. Lee, L. Zhang, *Environ Sci Technol* 43 (2009) 4143-50

<sup>10</sup> Z. Ai, L. Zhang, S. Lee, *J Phys Chem C* 114 (2010) 18594-600

<sup>11</sup> Y. Huang, Z. Ai, W. Ho, M. Chen, S. Lee, *J Phys Chem C* 114 (2010) 6342-9

<sup>12</sup> F. Yang, Y. Takahashi, N. Sakai, T. Tatsuma, *J Mater Chem* 21 (2011) 2288-93

<sup>13</sup> Y.-C. Nah, I. Paramasivam, P. Schmuki, *ChemPhysChem* 11 (2010) 2698-713

<sup>14</sup> D. Bi, Y. Xu, *Langmuir* 27 (2011) 9359-66

<sup>15</sup> Z. Li, J. Sheng, Y. Wang, Y. Xu, *J Hazard Mater*

<sup>16</sup> H. Xie, Y. Li, S. Jin, J. Han, X. Zhao, *J Phys Chem C* 114 (2010) 9706-12

<sup>17</sup> S. Gandhi, K. Thandavan, S. Sethuraman, U. Krishnan, *J Porous Mater* 20 (2013) 1009-15

<sup>18</sup> Y. Shi, H. Li, L. Wang, W. Shen, H. Chen, *ACS Appl Mater Interfaces* 4 (2012) 4800-6

<sup>19</sup> L. Machala, J. Tucek, R. Zboril, *Chem Mater* 23 (2011) 3255-72

<sup>20</sup> D. Barreca, G. Carraro, A. Devi, E. Fois, A. Gasparotto, R. Seraglia, C. Maccato, C. Sada, G. Tabacchi, E. Tondello, A. Venzo, M. Winter, *Dalton Trans* 41 (2012) 149-155

<sup>21</sup> G. Carraro, D. Barreca, C. Maccato, E. Bontempi, L.E. Depero, C. de Julián Fernández, A. Caneschi, *CrystEngComm* 15 (2013) 1039-42

<sup>22</sup> W. Sun, Q. Meng, L. Jing, D. Liu, Y. Cao, *J Phys Chem C* 117 (2013) 1358-65

<sup>23</sup> P. Basnet, G. K. Larsen, R.P. Jadeja, Y.-C. Hung, Y. Zhao, *ACS Appl Mater Interfaces* 5 (2013) 2085-95

<sup>24</sup> I. Ursachi, A. Stancu, A. Vasile, *J Colloid Interface Sci* 377 (2012) 184-90

<sup>25</sup> L. Li, N. Koshizaki, *J Mater Chem* (2010) 2972-8

short diffusion length of photo-generated electrons/holes ( $e^-/h^+$ ).<sup>7,15,18,26-28</sup> In order to overcome these drawbacks, efforts have been mainly devoted to: i) the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-organization control, resulting in the synthesis of nanowires, nanotube arrays, nanoporous structures,<sup>16,18,27,29-32</sup> ...; and ii) the development of different iron(III) oxide polymorphs possessing more favorable properties.<sup>33</sup> In this regard, the scarcely investigated  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has shown promising characteristics in view of eventual applications.<sup>19-21,34-37</sup>

Recently, our research group has dedicated intensive efforts to the fabrication of pure and doped Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanomaterials by Chemical Vapor Deposition (CVD) approaches, either thermal or plasma-assisted, which allow tailoring the system properties and functional behavior in magnetism, gas sensing and photo-assisted H<sub>2</sub> production.<sup>21,33 36-40</sup> A main advantage of the developed routes consists of the obtainment of supported nanosystems rather than conventional powders, enabling thus: i) to avoid problems associated to catalyst recovery and agglomeration phenomena; ii) to directly integrate the target materials into technological devices minimizing, at the same time, the required amount. Basing on these results, in the present manuscript we focus on the selective CVD preparation of both the well-known  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase and the  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> one by properly tuning the synthesis parameters. After a detailed characterization of supported CVD-derived

---

<sup>26</sup> D.A. Wheeler, G. Wang, Y. Ling, Y. Li, J.Z. Zhang, *Energy Environ Sci* 5 (2012) 6682-702

<sup>27</sup> G.K. Pradhan, K.M. Parida, *ACS Appl Mater Interfaces* 3 (2011) 317-23

<sup>28</sup> D. Barreca, G. Carraro, V. Gombac, A. Gasparotto, C. Maccato, P. Fornasiero, E. Tondello, *Adv Funct Mater* 21 (2011) 2611-23

<sup>29</sup> T. K. Townsend, E. M. Sabio, N.D. Browning, F.E. Osterloh, *Energy Environ Sci* 4 (2011) 4270-5

<sup>30</sup> S.K. Mohapatra, S.E. John, S. Banerjee, M. Misra, *Chem Mater* 21 (2009) 3048-55

<sup>31</sup> X. Huang, J. Guan, Z. Xiao, G. Tong, F. Mou, X.A. Fan, *J Colloid Interface Sci* 357 (2011) 36-45

<sup>32</sup> J. Gu, S. Li, E. Wang, Q. Li, G. Sun, R. XCu, H. Zhang, *J Solid State Chem* 182 (2009) 1265-72

<sup>33</sup> D. Barreca, G. Carraro, A. Gasparotto, C. Maccato, F. Rossi, G. Salviati, M. Tallarida, C. Das, F. Fresno, D. Korte, U. Lavrencic-Stangar, M. Franko, D. Schmeisser, *ACS Appl Mater Interfaces* 5 (2013) 7130-8

<sup>34</sup> D. Barreca, G. Carraro, A. Gasparotto, C. Maccato, R. Seraglia, G. Tabacchi, *Inorg Chim Acta* 380 (2012) 161-6

<sup>35</sup> S. Sakurai, a. Namai, K. Hashimoto, S.I. Ohkoshi, *J Am Chem Soc* 131 (2009) 18299-303

<sup>36</sup> G. Carraro, D. Barreca, M. Cruz-Yusta, A. Gasparotto, C. Maccato, J. Morales, C. Sada, *ChemPhysChem* 13 (2012) 3798-801

<sup>37</sup> G. Carraro, D. Barreca, E. Comini, A. Gasparotto, C. Maccato, C. Sada, G. Sberveglieri, *CrystEngComm* 14 (2012) 6469-76

<sup>38</sup> G. Carraro, D. Barreca, D. Bekermann, T. Montini, A. Gasparotto, V. Gombac, C. Maccato, P. Fornasiero, *J Nanosci Nanotechnol* 13 (2013) 4962-8

<sup>39</sup> G. Carraro, C. Maccato, A. Gasparotto, T. Montini, S. Turner, O.I. Lebedev, V. Gombac, G. Adami, G. Van Tendeloo, D. Barreca, P. Fornasiero, *Adv Funct Mater* 24 (2013) 372

<sup>40</sup> D. Barreca, G. Carraro, A. Gasparotto, C. Maccato, C. Sada, A.P. Singh, S. Mathur, A. Mettenbörger, E. Bontempi, L.E. Depero, *Int J Hydrog Energy* 38 (2013) 14189-99

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanostructures, we report on their use for both wastewater treatment [i.e. methylene blue (MB) photo-degradation] and air purification (NO photo-oxidation), both triggered by simulated sunlight. The removal of nitrogen monoxide, one of the most common gaseous pollutants in urban areas, is of great importance due to its harmful environmental and health effects<sup>9-11,41</sup> even at ppb levels, complying thus with regulations of engine emissions.<sup>42</sup> Nevertheless, only few papers concerning the catalytic NO removal by iron-based oxides are available so far and this process has never been accomplished by photo-activated routes.<sup>43,44</sup> On the other hand, the choice of MB as a target dye to follow photo-catalytic processes in water solutions is motivated by its low volatility and peculiar blue color, enabling an easy spectrophotometric monitoring of its degradation.<sup>24</sup> Despite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanomaterials having been widely used for photo-assisted purification of aqueous solutions containing various compounds (such as dimethyl sulfoxide,<sup>31</sup> phenol,<sup>22</sup> Orange II,<sup>15</sup> Rhodamine B,<sup>4</sup> salicylic acid,<sup>32</sup> ...), only a few works have been devoted to MB photo-catalytic degradation by iron(III) oxides.<sup>23-25,27</sup> In addition, all these studies have been focused on the use of hematite powders, while the use of supported iron oxide nanosystems, like in the present case, has never been reported.

The aim of the present study is to examine the chemical and physical properties of  $\alpha$ - and  $\beta$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanostructures obtained by CVD on Indium Tin Oxide (ITO), focusing on their interrelations with the preparative conditions. The resulting materials are carefully characterized by means of X-ray Diffraction (XRD), Field Emission-Scanning Electron Microscopy (FE-SEM), Atomic Force Microscopy (AFM), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) and Vis-NIR optical absorption. The interplay between nanostructure properties and functional performances in the photodegradation of MB solutions and in gas phase NO photo-oxidation is also presented and critically discussed, devoting particular attention to the key parameters affecting the obtained performances.

---

<sup>41</sup> J.S. Dalton, P.A. Janes, N.G. Jones, J.A. Nicholason, K.R. Hallam, G.C. Allen, *Environ Pollut* 120 (2002) 415-22

<sup>42</sup> M. Ruggeri, I. Nova, E. Tronconi, *Top Catal* 56 (2013) 109-13

<sup>43</sup> N. Apostolescu, B. Geiger, K. Hizbullah, M.T. Jan, S. Kureti, D. Reichert, F. Schott, W. Weisweiler, *Appl Catal B* 62 (2006) 104-14

<sup>44</sup> I. Jogi, K. Erme, A. Haljaste, M. Laan, *Eur Phys J Appl Phys* 61 (2013) 24306-10

## 6.2.2. Experimental

### Synthesis

A cold-wall horizontal CVD apparatus equipped with an external precursor reservoir and a resistively heated susceptor<sup>45</sup> was used for deposition of iron oxide systems, adopting  $\text{Fe}(\text{hfa})_2\text{TMEDA}$  (hfa = 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedionate; TMEDA = N,N',N',N'-tetramethylethylenediamine) as molecular source.<sup>20,34</sup>

The core of the synthesis process consists of the direct adsorption of the iron precursor on the substrate surface, followed by its reaction with oxygen to yield the target oxide systems. In the present work, no evidence of particle formation in the gas phase was ever obtained.

A series of preliminary experiments were carried out in order to ascertain the reproducibility of the obtained results and ensure a proper tailoring of the obtained system characteristics. In particular, the precursor evaporation temperature and gas flow rates were suitably optimized, in order to ensure an optimal precursor supply into the reactor chamber and a good homogeneity of the corresponding nanodeposits.

The precursor powders (total mass=0.3 g), maintained in an external glass vessel, were heated at 60°C and the vapors were transported towards the growth region by means of an O<sub>2</sub> flow [purity = 6.0; flow rate=100 standard cubic centimeters perminute (sccm)]. Connection gas lines and valves between the vaporizer and the reaction chamber were heated at 120°C to prevent detrimental condensation phenomena. An additional oxygen flow (rate = 100 sccm) was introduced directly into the reaction chamber by a separate inlet.

Depositions were carried out for a total duration of 1 h at a total pressure of 1000 Pa on  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  ITO substrates [indium tin oxide coated glass slides, 15–25  $\Omega/\text{sq}$  surface resistivity, ALDRICH® (636916- 10PAK)]. The choice of the substrate was performed in view of possible applications in photo-assisted processes, including not only pollutant degradation, but also photoelectrochemical water splitting into hydrogen and oxygen.<sup>40</sup> Before each growth experiment, ITO slides were suitably cleaned in order to remove

---

<sup>45</sup> D. Barreca, A. Gasparotto, C. Maragno, E. Tondello, E. Bontempi, L. E. Depero, C. Sada, *Chem Vap Depos* 11 (2005) 426-32

surface contaminations by dipping in sulphonic detergent, distilled water, acetone, and isopropyl alcohol, and finally dried under an Ar flow.<sup>40</sup>

As a general observation, growth processes performed for temperatures  $\leq 300^\circ\text{C}$  did not result in the appearance of well-developed diffraction peaks, and evidenced only a partial precursor decomposition into the desired products. For these reasons, the use of such deposition temperatures was discarded. Following a previous study,<sup>36</sup> and in order to tailor the nanodeposit phase composition, the growth temperatura was set at  $400$  or  $500^\circ\text{C}$ .

### Characterization

XRD patterns were recorded by a Siemens D5000 X-ray diffractometer using  $\text{CuK}\alpha$  radiation, in the conventional Bragg–Brentano geometry.

FE-SEM measurements were performed by means of a Zeiss SUPRA 40VP instrument, using a primary beam acceleration voltage of 5 kV. The mean nanoaggregate size was evaluated through the SmartSEM® software.

AFM images were collected in tapping mode and in air by a Veeco Instruments diMultiMode™V Nanoscope apparatus. Images were recorded on different sample areas in order to check surface homogeneity. Root-Mean-Square (RMS) roughness values were calculated from the height profile of  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  micrographs.

XPS analysis was carried out by a Perkin-Elmer  $\Phi 5600\text{ci}$  spectrometer at pressures lower than  $10^{-6}$  Pa, using a standard  $\text{AlK}\alpha$  excitation source ( $h\nu = 1486.6$  eV). The reported binding energies (BEs, standard deviation =  $\pm 0.2$  eV) were corrected for charging effects by assigning to the C 1s line of adventitious carbon a position of 284.8 eV. Quantitation was performed using sensitivity factors provided by  $\Phi V5.4A$  software. Sputtering treatments were carried out by  $\text{Ar}^+$  bombardment at 4.5 keV, with an argon partial pressure of  $\approx 5 \times 10^{-6}$  Pa.

SIMS measurements were carried out by means of a Cameca IMS 4f instrument, using a  $\text{Cs}^+$  primary beam (14.5 keV, 40 nA, with beam stability better than 0.5%), using negative secondary ion detection and an electron gun for charge compensation. Signals were collected in beam blanking mode by rastering over a  $150 \times 150 \mu\text{m}^2$  area, detecting secondary ions from a sub-region close to  $8 \times 8 \mu\text{m}^2$  to avoid crater effects.



Optical absorption spectra were recorded in transmittance mode at normal incidence on a Cary 5E (Varian) UV–Vis-NIR spectrophotometer, subtracting the ITO substrate contribution.

### **Photo-catalysis tests**

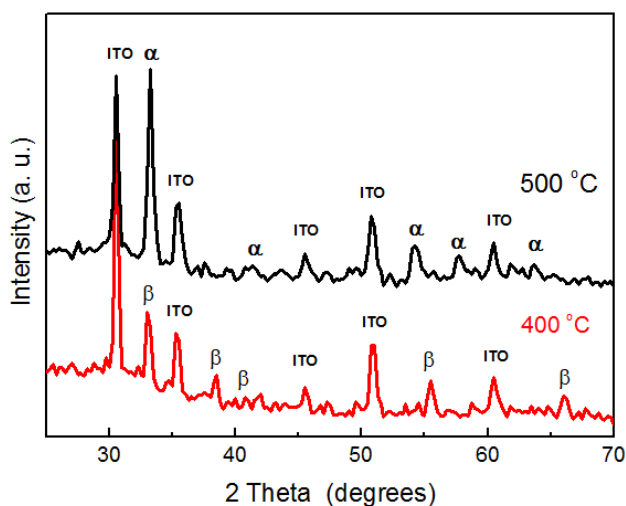
Both MB and NO degradation experiments were performed under simulated solar light by means of a Solarbox 3000e RH testing instrument equipped with a Xe lamp. The UV–Vis irradiance was measured by a Delta Ohm HD 232.0 photo-radiometer.

For MB photodegradation (UV and Vis irradiance = 1.5 and 140  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$  respectively), samples were immersed in aqueous MB solutions (volume = 5.0 mL; concentration =  $1.0 \times 10^{-5}$  M) and illuminated for different time periods. The MB concentration was determined by a CM-5 Konica Minolta spectrophotometer. The photocatalytic activity was then evaluated by monitoring the dye absorbance maximum at  $\lambda = 660$  nm operating at pH  $\approx 6.4$ . The MB degradation efficiency was calculated as  $(1 - C/C_0) \times 100$  (%), where C and  $C_0$  are the concentration values for the sample and the control solution, respectively (estimated uncertainty =  $\pm 4\%$ ).

Gas-phase NO photo-oxidation tests were carried out on  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  deposits by using a laminar flow quartz reactor (volume = 10.0  $\text{cm}^3$ ) irradiated with artificial sunlight (UV and Vis irradiance = 25 and 580  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ , respectively). A constant flow of synthetic air ( $0.25 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ), mixed with the desired NO amount (concentration = 100 ppb), was delivered to the reactor after having passed through a deionized water reservoir (relative humidity =  $50 \pm 10\%$ ). NO concentration as a function of irradiation time was determined by a chemiluminescence analyzer (Environnement AC32M). For each measurement, the air + NO gas mixture was preliminarily flowed over the sample surface in the dark for 10 min in order to ensure proper system stabilization.

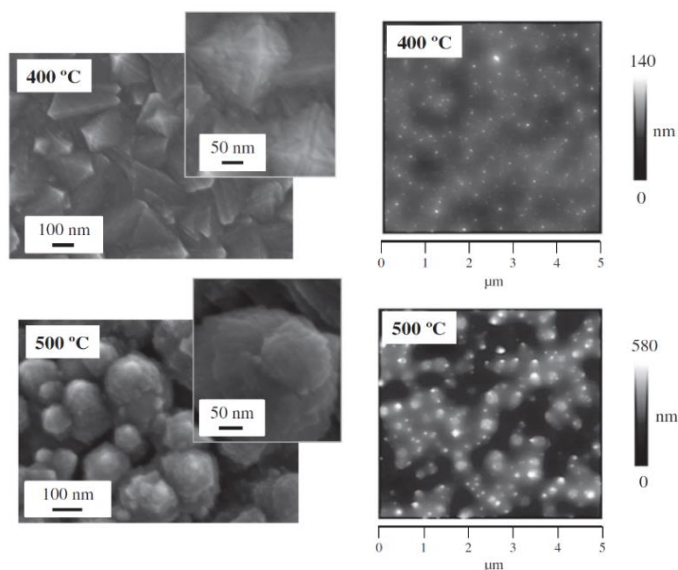
### 6.2.3. Results and discussion

In this study, preliminary attention was devoted to the selective fabrication of phase-pure iron(III) oxide nanomaterials with tailored structural/morphological features. In this regard, XRD patterns were recorded as a function of the growth temperature (Figure 1). Interestingly, the specimen synthesized at 400°C showed peaks located at  $2\theta = 33.0^\circ$ ,  $38.4^\circ$ ,  $55.2^\circ$  and  $65.9^\circ$  assigned to the (222), (400), (440) and (622) planes of cubic  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (bixbyite) [PDF card no. 00-039-0238]. Upon increasing the deposition temperature up to 500°C, peaks at  $2\theta = 33.1^\circ$ ,  $54.1^\circ$  and  $57.6^\circ$  ascribable to (104), (116) and (018) reflections of rhombohedral  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematite) [PDF card no. 00-033-0664] were detected. This finding highlighted that, upon going from 400 to 500°C, the metastable  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  phase was converted into the most thermodynamically stable  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  polymorph. Notably, the growth temperature had a direct influence even on the system morphological organization, as evidenced by FE-SEM images (Figure 2).



**Figure 1** XRD patterns of samples grown on ITO at 400 and 500°C. Reflections pertaining to  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $\beta$ ) and  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $\alpha$ ), as well as to the ITO substrate, are made for clarity.

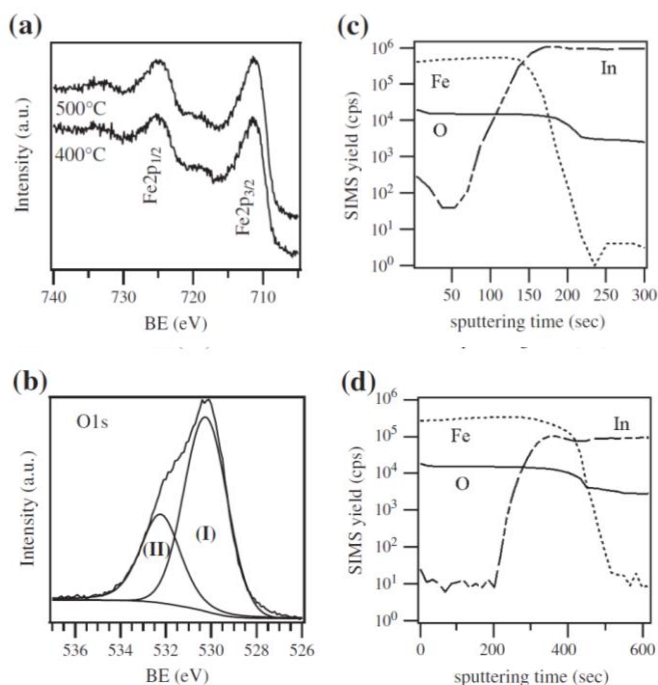
In particular, at 400°C the specimen nano-organization was characterized by the presence of interconnected pyramidal nanostructures (mean size =  $230 \pm 30$  nm), resulting from the aggregation of triangular faceted nanoparticles, in line with previous data for Si(100)-supported specimens.<sup>46</sup> In a different way, the sample grown at 500°C presented rounded-like structures with an average diameter of  $200 \pm 50$  nm. In order to attain further information on the system surface morphology, AFM analyses were also performed and the corresponding micrographs (Figure 2) revealed appreciable differences between the two samples. Whereas the  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> specimen (400°C) appeared as a relatively smooth deposit with scarcely protruding nanoaggregates, large peaks and valleys homogeneously distributed were observed for the  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposit (500°C). RMS roughness analysis yielded values of 5.5 and 65.9 nm for  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectively. Since the effective surface area is typically larger for a rough surface,<sup>38,39</sup> a high roughness may anticipate improved photocatalytic performances for the corresponding system (see below).



**Figure 2** Plane-view FE-SEM micrographs (left) and AFM images (right) of  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (400°C) and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (500°C) nanomaterials.

<sup>46</sup> G. Carraro, C. Maccato, E. Bontempi, A. Gasparatto, O. i. Lebedev, S. Turner, L.E. Depero, G. Van Tendeloo, D. Barreca, *Eur J Inorg Chem* 31 (2013) 5454-61

The surface and in-depth chemical composition was studied by the combined use of XPS and SIMS (Figure 3), that yielded similar results irrespective of the growth temperature. The absence of any surface photopeak due to In/Sn confirmed a homogeneous coverage of the ITO substrate. Typical C, Fe and O surface percentages were 30, 20 and 50 at. % respectively. Irrespective of the adopted deposition temperature, carbon presence was limited to the sample surface, since the C 1s signal fell to noise level after a few minutes of  $\text{Ar}^+$  sputtering. This finding indicated that carbon occurrence was related to adventitious contamination arising from atmospheric exposure and proved that the adopted precursor had a clean decomposition pattern under the presently used CVD conditions.



**Figure 3** (a) Surface Fe 2p photoelectron peaks for samples synthesized at 400 and 500°C (b) Representative fitting of the surface O 1s signal for the 500°C-grown specimen. (c, d) SIMS depth profiles for samples deposited at 400°C (c) and 500°C (d).

The Fe 2p photoelectron peak shape and position [Figure 3a; BE(Fe 2p<sub>3/2</sub>) = 711.2 eV], along with the energy separation between the two spin-orbit components [ $\Delta$ (BE) = 13.5 eV], was consistent with the formation of iron(III) oxide free from other Fe oxidation states.<sup>32,36,37,47,48</sup> The O/Fe ratio, higher than the stoichiometric value, was justified by the presence of surface chemisorbed -OH and carbonate groups resulting from atmospheric exposure. In fact, the O 1s peak (Figure 3b) could be fitted by two main bands at 530.2 eV (I, 58% of the total oxygen content) and 532.1 eV (II), attributed to lattice oxygen in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and surface hydroxyl/carbonates, respectively.<sup>25,27,36,37,47,48</sup> Notably, upon considering the sole lattice O 1s component, calculation of the O/Fe ratio yielded the stoichiometric value expected for Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1.5).

Further information on the in-depth composition was obtained by SIMS (Figure 3c–d). Specimens were highly pure, with an overall carbon content in the range of ppm at both temperatures, and possessed a well-defined interface with the ITO substrate. The analysis of the obtained data enabled us to conclude that, for the specimen grown at 400°C (Figure 3c), both Fe and In signals showed the same interfacial region thickness. In a different way, the increase of the growth temperature to 500°C (Figure 3d) resulted in a more pronounced In diffusion into the Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposit. Nevertheless, more detailed observations are prevented by systematic uncertainties due to roughness contributions.

The parallel trend of iron and oxygen ionic yields throughout the deposit thickness, verified by profiling in different sample regions, suggested a common chemical origin for these species, supporting the homogeneous formation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The measured thickness values were 300 ± 20 nm (400°C) and 810 ± 30 nm (500°C).

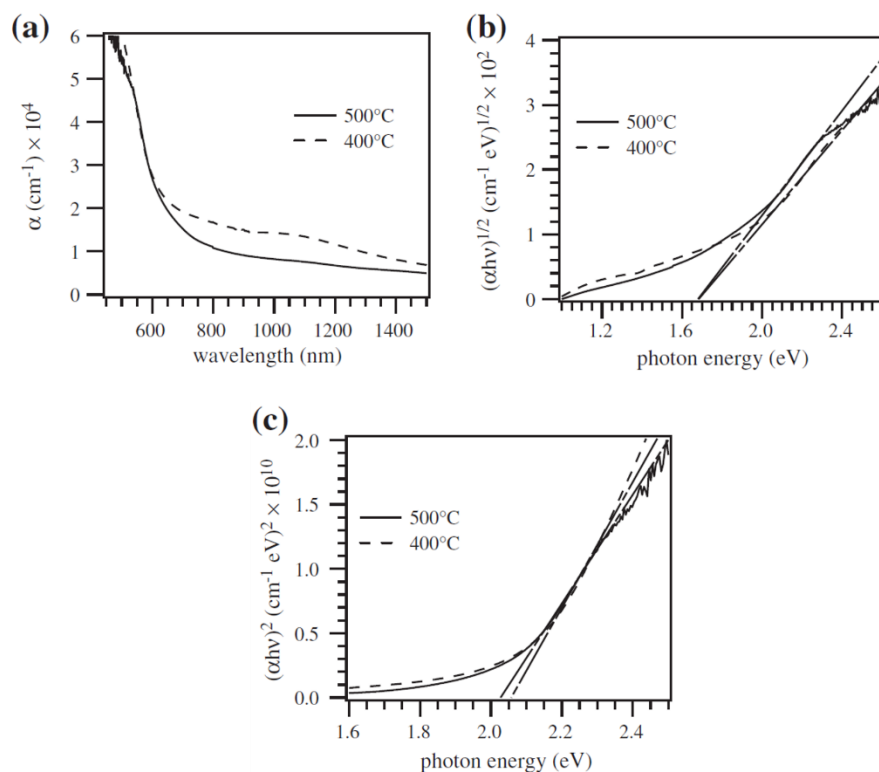
The optical properties of the target iron oxide nanomaterials were analyzed by absorption spectroscopy. Figure 4a reports optical spectra in the 450–1500 nm wavelength range. The observed spectral features agreed to a good extent with those previously reported for both  $\alpha$ - and  $\beta$ -iron(III) oxides,<sup>7,20</sup> and the prominent absorption for  $\lambda < 700$  nm could be associated with band-to-band transitions. The estimation of optical band gaps was performed by evaluating the absorption coefficient ( $\alpha$ ) as a function of

---

<sup>47</sup> G. Carraro, D. Barreca, A. Gasparotto, C. Maccato, *Surf Sci Spectra* 19 (2012) 1-12

<sup>48</sup> J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin Elmer Corporation, Eden Prairie, MN, 1992

photon energy ( $h\nu$ ) by means of Tauc plots  $[(\alpha h\nu)^n \text{ vs. } h\nu]$ , that have been obtained both with  $n = 1/2$  (indirect allowed transitions, Figure 4b) and  $n = 2$  (direct allowed ones, Figure 4c). Basing on previous literature reports, the correct value of  $n$  to be used is  $1/2^{20}$  and  $2^7$  for  $\beta$ - and  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , respectively. Correspondingly, the extrapolation of experimental curves to  $\alpha = 0$  enabled us to estimate gap values of  $E_G=1.7$  and  $2.0$  eV for specimens deposited at  $400^\circ\text{C}$  ( $\beta$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) and  $500^\circ\text{C}$  ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), respectively, in line with previous Works.<sup>7,15,20,27</sup>



**Figure 4** (a) Optical absorption spectra of nanodeposits grown at 400 and  $500^\circ\text{C}$ . Corresponding Taucs plots obtained with  $n = 1/2$  (b) and  $n = 2$  (c).

Subsequently, attention was devoted to the degradation of MB aqueous solutions under simulated solar light, a standard test to investigate the material photo-catalytic activity in the liquid phase degradation of organic pollutants.<sup>24</sup> The inspection of Figure 5a evidences that, at variance

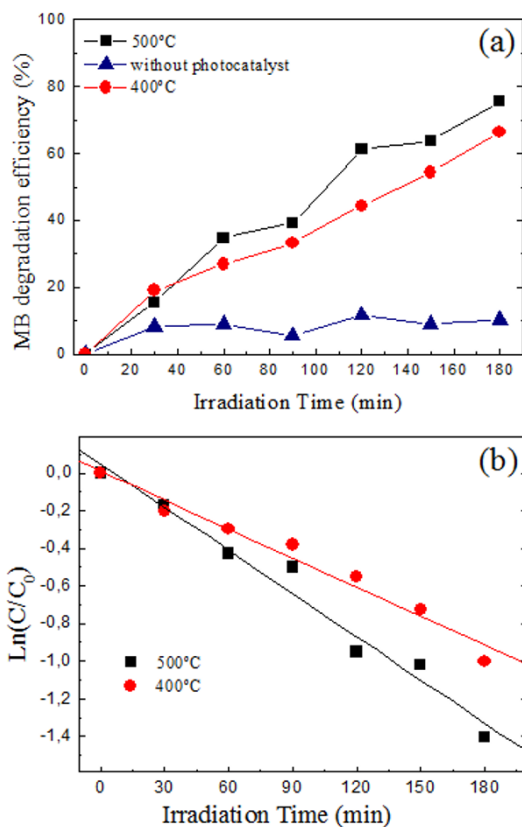
from the control experiment, the use of both  $\alpha$ - and  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photo-catalysts resulted in an appreciable dye degradation. As reported in the literature,<sup>7</sup> solar light harvesting triggers the production of reactive  $e^-/h^+$  pairs that, in turn, induce the formation of highly oxidizing species (such as OH•, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, ...) responsible for the mineralization of the target organic molecules. Notably, the activity of the present nanosystems towards MB degradation compared very favorably with other Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based nanostructures, such as  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mesoporous nanospheres and nanorods.<sup>18,25,49</sup> For these nanosystems, MB degradation efficiencies of 25 and 13% were reported after 1 h of illumination. For comparison, after the same irradiation time, values of 27 and 37% were measured for specimens deposited at 400°C ( $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and 500°C ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), respectively.

As usually observed for the photo-catalytic degradation of organic molecules on iron(III) oxide, the MB photo-decomposition follows first-order kinetics.<sup>4,15,22,23,31,50</sup> This behavior is also confirmed by the present data, evidencing a linear plot of  $\ln(C/C_0)$  vs. Irradiation time (Figure 5b).<sup>16</sup> In line with the results plotted in Figure 5a, the  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sample (grown at 500°C) showed better performances with respect to the  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> one. In fact, the fitting procedure of experimental data yielded apparent rate constants  $k = 0.008 \text{ min}^{-1}$  and  $k = 0.005 \text{ min}^{-1}$  for  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectively. In general, the nanosystem photo-catalytic behavior in similar processes results from the concurrence of two main factors, i.e. the light harvesting capability and the effective surface area available for the interaction with target molecules. An examination of the above discussed optical properties (Figure 4) would suggest higher photo-catalytic performances for  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, characterized by a lower EG value enabling, thus, an improved absorption of simulated sunlight. In a different way, the observed reactivity order is the opposite, i.e.  $\alpha > \beta$ , thus highlighting that the effective surface area plays a key role in determining the system reactivity. Such a hypothesis is confirmed by AFM analysis (see above and Figure 2), indicating a higher roughness and, hence, a higher active area on passing from  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (400°C) to  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (500°C).

---

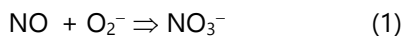
<sup>49</sup> B.Y. Yu, S.-Y. Kwak, *J Mater Chem* 22 (2012) 8345-53

<sup>50</sup> L.-P. Zhu, N.-C. Bing, L.-L. Wang, H.-Y. Jin, G.-H. Liao, L.-J. Wang *Dalton Trans* 41 (2012) 2959-65

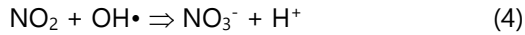
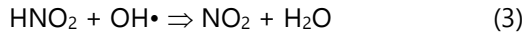


**Figure 5** (a) MB photo-catalytic degradation promoted by specimens deposited at 400 and 500°C activated (b) Dependence of  $\text{Ln}(C/C_0)$  on irradiation time.

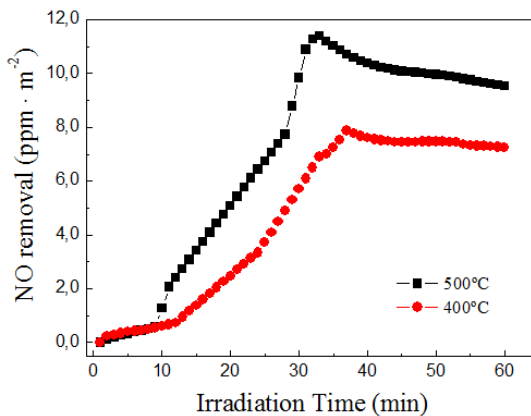
In the framework of photo-catalytic processes for environmental purposes, the present iron oxide nanosystems were also tested in photo-assisted NO oxidation. The involved redox processes rely on the formation of reactive oxygen species (see above), derived from the reaction of photo-generated charge carriers and surface chemisorbed molecules.<sup>41</sup> NO removal can thus occur through its progressive oxidation according to the following reactions:<sup>9</sup>







The system efficiency in the NO photo-degradation is shown in Figure 6. After an induction time of ca. 10 min, likely due to the lack of oxygen electron acceptor species in contact with iron(III) oxide at the beginning of the experiment, the NO degradation progressively increased, reaching an almost constant level for irradiation times >30 min. Subsequently, a slow decrease in the process efficiency was observed for both samples and tentatively ascribed to the surface accumulation of  $\text{NO}_3^-$  species, partially poisoning the photocatalyst active sites.<sup>9-11</sup> In line with the results of Figure 5, the  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  specimen grown at 500°C exhibited higher photo-catalytic performances than the  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  one deposited at 400°C. Once again, this difference could be ascribed to the higher surface area of the former system, responsible for a more efficient gas uptake and, in turn, for an improved functional behavior.



**Figure 6** Photo-catalytic removal of NO by  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (400°C) and  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (500°C) nanostructures promoted by simulated solar light

#### 6.2.4. Conclusions

In this work, we have presented a CVD method for the selective preparation of nanostructured  $\alpha$ - and  $\beta$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  materials, highlighting the key role played by the deposition temperature in tailoring the nano-organization. The obtained iron(III) oxide systems possessed a high purity and a morphology dependent on the synthesis conditions, with a significantly high roughness for  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  samples, suggesting a correspondingly high surface area. The performances of the CVD derived nanostructures were preliminarily investigated in the photocatalytic purification of water and air through two standard reactions, namely MB and NO degradation. Results obtained with MB tests, favorably comparing to previous ones reported for similar materials, disclose interesting perspectives for the possible development of water purification technologies activated by solar illumination. On the other hand, the use of iron(III) oxide for NO photo-oxidation demonstrates the potential of the target materials even in the photo-catalytic decomposition of gaseous pollutants. Further interesting developments for the present study will concern the control of nanomaterial organization, with particular attention on the tailoring of  $\beta$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  surface area, which appears to have a crucial influence on the functional behavior. Additional efforts will also be devoted to gaining a deeper insight into the reaction mechanisms involved in the above liquid and gas-phase photo-catalytic processes.

#### Acknowledgments

The authors kindly acknowledge the financial support under the FP7 project "SOLAROGENIX" (NMP4-SL-2012-310333), as well as from Padova University ex-60% 2012–2013, PRAT 2010 (no. CPDA102579), grant no. CPDR132937/13 (SOLLEONE), and Regione Lombardia-INSTM ATLANTE projects. This work was also partially funded by Junta de Andalucía (Group FQM-175 and P09-FQM-4764 Project from Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa) and by the European Union (Programa Operativo FEDER de Andalucía 2007-13)



## 7. RESUMEN GLOBAL

El desarrollo del presente trabajo de investigación ha permitido alcanzar las siguientes conclusiones generales.

- a) En lo que respecta al diseño de nuevas formulaciones y estudio de sus propiedades micro-estructurales de morteros de cemento fotocatalíticos:
  - Se ha puesto en valor el uso de la curvas de tamaño de distribución de partícula como herramienta eficaz para anticipar el conocimiento sobre la microestructura de los morteros de cemento y la influencia en sus propiedades mecánicas.
  - La microestructura interna es modificable mediante el uso de diferentes cantidades de arenas filler o dolomíticas de diferente tamaño. El mayor contenido de arenas de gran tamaño de partícula conduce a la presencia de grandes poros capilares y un detrimento de las propiedades mecánicas.
  - La tipología de microestructura interna influye en las propiedades fotocatalíticas de los morteros de cemento con  $\text{TiO}_2$  como aditivo, más específicamente, en lo que respecta a la oxidación fotocatalítica de los gases  $\text{NO}_x$ .
  - La actividad fotocatalítica está influenciada por la disponibilidad de sitios activos para la interacción entre  $\text{TiO}_2$  y gases  $\text{NO}_x$ . Esta depende de la cantidad de  $\text{TiO}_2$  presente en la superficie y del volumen de poros accesible a los gases  $\text{NO}_x$ . En este sentido existe una relación inversa de la actividad fotocatalítica con la cantidad de agua de hidratación y adsorbida del producto, y directa con el tamaño de los macroporos.
  
- b) Por otra parte, con relación al estudio de nuevos materiales fotocatalíticos obtenidos a partir de residuos sólidos procedentes de otras industrias:
  - Se ha demostrado que se pueden realizar transformaciones adecuadas de los residuos industriales que les aporten un nuevo valor añadido y propiedades para la mejora de la calidad medioambiental.

- Por vez primera se ha transformado un residuo industrial en agente fotocatalizador.
  - Por vez primera, compuestos basados en hierro son utilizados eficazmente como agentes fotocatalizadores para aplicaciones de auto-limpieza y descontaminación de gases NO<sub>x</sub>.
  - Los residuos procedentes de la industria del corte y transformación del granito, así como de las operaciones industriales de limpieza de barcos mediante acciones de arenado, presentan un alto contenido de óxido de hierro. Su transformación térmica conduce a un enriquecimiento en la fase hematita,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
  - Sus transformados, así como los materiales de construcción que los incorporan, presentan buenas propiedades fotocatalíticas.
  - En los materiales de construcción que además de incorporar los residuos transformados también incorporan TiO<sub>2</sub>, se observa una acción sinérgica de ambos aditivos fotocatalizadores que conduce a una clara mejora de la eficiencia fotocatalítica última del material.
- c) También, respecto al estudio de composiciones químicas alternativas al TiO<sub>2</sub> como nuevos aditivos en materiales de construcción con propiedades fotocatalíticas:
- Por vez primera, se demuestra la capacidad de la fase hematita,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como fotocatalizador eficiente para la degradación de gases NO<sub>x</sub>.
  - Se ha demostrado que el proceso fotocatalítico conlleva la ocurrencia del siguiente mecanismo de-NO<sub>x</sub> de foto-oxidación:
 
$$\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3^-$$
  - No obstante, y a pesar de su tamaño nanométrico, la eficiencia fotocatalítica de la hematita resulta ser pobre.
  - La eficiencia fotocatalítica de-NO<sub>x</sub> de la hematita se mejora claramente con la existencia de carbono en su composición. La presencia de C favorece la adsorción de NO y mitiga la probabilidad de recombinación hueco/electrón.

- Las fases  $\alpha$ - y  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se pueden preparar por la técnica CVD con un control efectivo de su nano-organización estructural. La organización del nano-material influye en sus propiedades fotocatalíticas.
- Las propiedades fotocatalíticas de los depósitos nano-estructurados de  $\alpha$ -y  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentan potencial interés para a su aplicación en procesos de descontaminación ambiental tanto el medio líquido como gaseoso.

Todas las conclusiones anteriores evidencian que se pueden preparar nuevos materiales con propiedades fotocatalíticas mejoradas para su aplicación en materiales de construcción, y con ello conseguir un abaratamiento del coste final del producto y hacer económicamente viable su uso a gran escala, objetivo principal planteado al iniciar esta Tesis Doctoral.

## **OVERALL SUMMARY**

The development of the current research work has made it possible to reach the following general conclusions:

- a) With respect to the new formulation designs and study of its microstructural properties of photocatalytic cement mortars:
  - A high value has been put on the use of particle size distribution curves as an efficient tool to anticipate knowledge about the microstructure of the cement mortars and the influence on its mechanical properties.
  - The internal microstructure is modifiable through the use of different quantities of filler sands or dolomites of various sizes. The largest content of the large-scale sand particles lead to the presence of large capillary pores and a deterioration of their mechanical properties.
  - The type of internal microstructure influences the photocatalytic properties of the cement mortars with  $\text{TiO}_2$  as an additive, more specifically, with respect the photocatalytic oxidation of  $\text{NO}_x$  gases.
  - The photocatalytic activity is influenced by the availability of active sites for the interaction of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{NO}_x$  gases. It depends on the quantity of  $\text{TiO}_2$  present on the surface and on the volume of accessible pores of  $\text{NO}_x$  gases. In this regard, there is an inverse relationship of photocatalytic activity with the quantity of hydration water and absorbed water from the product, and a direct relationship with the size of the macro-pores.
- b) On the other hand, the study of new photocatalytic materials obtained from industrial solid wastes showed the following:
  - It was demonstrated that it is possible to realize adequate transformations of industrial wastes in order to give them a new additional value and new properties to improve environmental quality.
  - For the first time, an industrial waste has been transformed into a photocatalyst agent.

- For the first time, iron-based compounds are effectively used as photocatalyst agents for self-cleaning and self-depolluting NO<sub>x</sub> gases.
  - Wastes from the granite cutting and transforming industry, as well as from industrial boat-cleaning sandblasting operations, exhibits a high volume of iron oxide. Its thermal transformation leads to an enrichment in the hematite phase,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
  - Their transformations, as well as their construction materials that incorporate them, present excellent photocatalytic properties.
  - In construction materials that incorporate transformed wastes and TiO<sub>2</sub>, it is observed a synergetic action of both photocatalyst additives that leads to a clear improvement of the material's photocatalytic efficiency.
- c) Also, with respect to the study of alternative chemical compounds to TiO<sub>2</sub> as new additives in construction materials with photocatalytic properties:
- For the first time, the capacity of the hematite phase,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, was proven as an efficient photocatalyst for the degradation of NO<sub>x</sub> gases.
  - The photocatalytic process has been demonstrated, which involves the occurrence of the following de-NO<sub>x</sub> mechanism of photo-oxidation:  
$$\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3^-$$
  - However, and despite its nanometric size, the photocatalytic efficiency of the hematite yields poor results.
  - The de-NO<sub>x</sub> photocatalytic efficiency of the hematite clearly improves when there is a low percentage of carbon in its composition. The presence of Carbon encourages the absorption of NO and mitigates the probability of hole/electron recombination.
  - The following phases  $\alpha$ - and  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> can be prepared for the CVD technique with an effective control of its structural nano-



organization. The organization of the nano-material influences its photocatalytic properties.

- The photocatalytic properties of the nano-structured deposits of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> present potential interest for its use in environmental decontamination processes in the liquid and gaseous phase.

All of the previous conclusions attest to the fact that it is possible to prepare new materials with improved photocatalytic properties for its use in construction materials, and with it, reduce final product costs and make its large-scale use economically viable, which is the primary objective established at the beginning of this Doctoral Thesis.





## 8. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

A continuación se describe brevemente el fundamento teórico de las diferentes técnicas experimentales utilizadas a lo largo de esta Tesis Doctoral. Las características específicas de los instrumentos y de las modalidades de trabajo de cada técnica empleadas han sido en su mayoría omitidas en este apartado dado que ya fueron descritas en la sección experimental de cada artículo publicado, y solo se incluyen en aquellos casos en los que faciliten la explicación de su fundamento.

### 8.1. Porosimetría por intrusión de mercurio (Mercury Intrusion Porosimetry -MIP-)<sup>1,2</sup>

La porosidad o fracción de huecos es una medida de espacios vacíos en un material que se puede representar como una fracción del volumen de dichos huecos o espacios vacíos sobre el volumen total.

El estudio de la porosidad de los materiales nos proporciona información relacionada con muchas de sus propiedades: resistencia, energía de fractura, elasticidad, permeabilidad y durabilidad.<sup>3</sup>

En lo que respecta a esta Tesis Doctoral, ha sido de especial interés determinar la porosidad de los morteros elaborados, y en este sentido, la técnica MIP es la más utilizada para caracterizar la porosidad de cementos y materiales relacionados. Dicha técnica se basa en las leyes capilares que gobiernan la intrusión de un líquido, que no moja el material, en pequeños poros. Para este caso, el líquido a utilizar es el mercurio, para el cual dichas leyes pueden expresarse a partir de la ecuación de *Washburn*:

$$D = - \left( \frac{1}{P} \right) \cdot 4 \cdot \gamma \cdot \cos \varphi$$

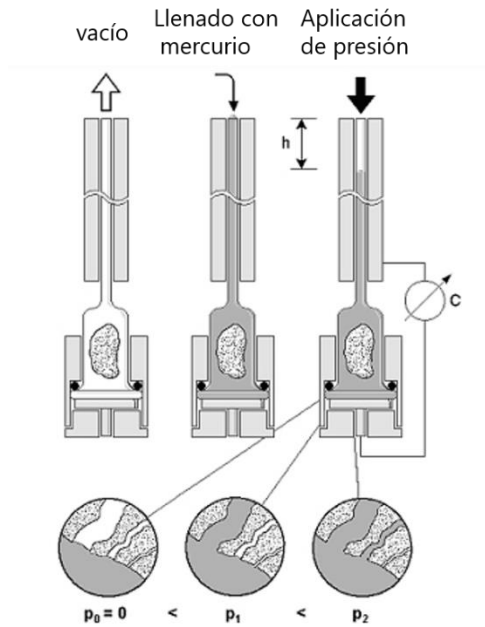
en donde  $D$  es el diámetro de poro,  $P$  es la presión absoluta aplicada,  $\gamma$  la tensión superficial del mercurio y  $\varphi$  el ángulo de contacto entre el mercurio y la muestra. El método consiste en forzar la entrada de mercurio en los

<sup>1</sup> S. Diamond, Cem Concr Res 30 (2000) 1517-25

<sup>2</sup> R.A. Cook, K.C. Hover, Cem Concr Res 29 (1999) 933-43

<sup>3</sup> K.L. Willis, A.B. Abell, D.A. Lange, Cem Concr Res 28 (1998) 1695-705

poros del material mediante un incremento gradual de la presión (Figura 1). Para cada incremento discreto de presión se registra el volumen de mercurio introducido en los poros y posteriormente, con esta información y a partir de la ecuación de *Washburn*, se obtiene el volumen de porosidad y distribución de tamaño de poro.



**Figura 1** Esquema de operación de la técnica MIP.

Los inconvenientes de utilizar la ecuación de *Washburn* resultan del hecho de asumir que todos los poros son circulares y que son completamente e igualmente accesibles a la superficie exterior de la muestra, lo cual no se ajusta a la morfología real de los poros. Este problema puede originar errores en las curvas de distribución de poros, en las que se puede observar erróneamente grandes volúmenes de poros muy pequeños o bien pequeños volúmenes de poros grandes. No obstante, la técnica MIP nos proporciona una distribución de poros más próxima a la distribución real que la facilitada por otras técnicas, dado que las presiones de mercurio pueden colapsar poros pequeños o romper las paredes de poros aislados, accediendo a todos ellos.

## 8.2. Determinación de superficie específica

La superficie específica de un sólido representa el área que el material posee por cada gramo de sustancia. En sólidos, el valor de superficie específica generalmente se expresa en unidades de  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . En cuanto a su determinación, ésta se lleva a cabo conociendo la cantidad de moléculas de un gas inerte (como por ejemplo  $\text{N}_2$ ) que quedan adsorbidas sobre su superficie a una presión y temperatura dadas.

La superficie específica de un material está muy relacionada con su porosidad, en el sentido de que mayor será su valor conforme menores sean las dimensiones de los poros y mayor sea el número de estos. Por su parte, los poros, en función de su tamaño, se clasifican en *microporos*, cuando su diámetro es inferior a 2 nm, *mesoporos*, cuando su diámetro está comprendido entre 2-50 nm, y *macroporos*, cuando su diámetro es superior a 50 nm, siendo por tanto la cantidad de *microporos* presente la que principalmente determina el valor de la superficie específica del sólido.

En lo que respecta a las determinaciones de superficie específica realizadas en esta Tesis Doctoral, se aplicó el método de *Brunauer Emmett Teller* (BET) cuya idea central consiste en que, conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa (y consecuentemente el número de moléculas que forma la monocapa) y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas, es posible estimar el área del sólido.

Por otra parte, conjuntamente con la determinación de la superficie específica se obtienen también las denominadas *isotermas de adsorción*, las cuales son curvas que representan la cantidad de moléculas de gas adsorbidas a diferentes presiones para una misma temperatura y resultan muy útiles en la caracterización y tipo de poro que presenta un sólido.

## 8.3. Análisis termogravimétrico (Thermogravimetric Analysis -TGA-)<sup>4</sup>

El análisis termogravimétrico consiste en registrar la variación de peso que experimenta una muestra cuando se somete a un tratamiento térmico, y relacionar dicha variación con la identificación y cuantificación de los procesos implicados en las reacciones sólido-gas. Así, esta técnica nos

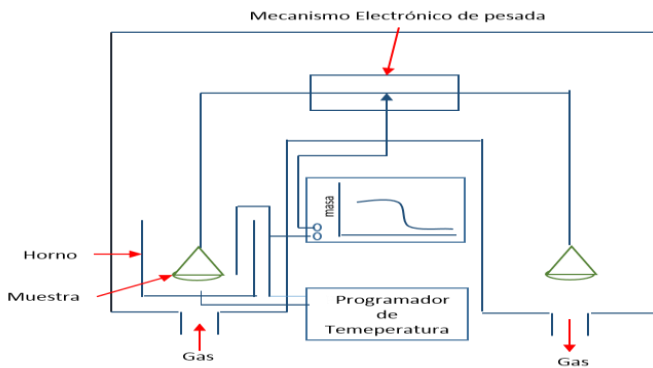
---

<sup>4</sup> M.E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis Techniques and Applications*. Editorial Kluwer Academic Publishers (2001)

proporciona información directa de procesos de desorción, descomposición y oxidación.

Cuando los procesos implicados en la variación de masa están bien identificados (por ejemplo la pérdida de peso debido a la deshidratación de un compuesto), las curvas TGA se pueden relacionar con la cinética de la reacción. Un ejemplo es la dehidroxilación a 430-490°C en atmósfera controlada que experimenta el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  que se forma durante el proceso de curado o envejecimiento en morteros como los estudiados en esta Tesis Doctoral. Una mayor pérdida de peso supondrá que previamente se ha formado una mayor cantidad de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y por tanto, para un intervalo de tiempo dado, a mayor cantidad de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  formado mayor será la velocidad del proceso de envejecimiento.

Por otra parte, los instrumentos que realizan este tipo de medidas habitualmente están equipados con (Figura 2): a) una balanza analítica sensible capaz de proporcionar información cuantitativa y precisa del peso de la muestra, b) un horno para calentar la muestra hasta la temperatura requerida, c) un sistema de purga para proporcionar una atmósfera inerte, utilizándose normalmente argón o nitrógeno y d) un microprocesador para el control del instrumento y la adquisición de los datos.



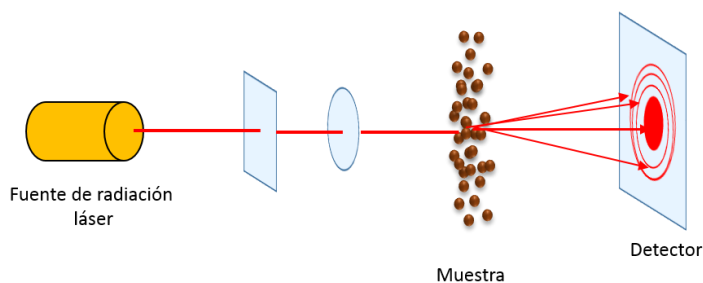
**Figura 2** Esquema de una termobalanza.

No obstante, en relación al sistema de purga para proporcionar una atmósfera inerte, en ocasiones puede interesar también una atmósfera oxidante. Por ejemplo, en el caso de la caracterización de los óxidos de

hierro, las fases estructuralmente relacionadas como la magnetita y la maghemita se pueden diferenciar por esta técnica, ya que la magnetita, a diferencia de la maghemita, se oxidará en presencia de aire a 200-300°C lo que resultará en un incremento de peso en el termograma.

#### 8.4. Análisis del tamaño de partícula por tecnología de difracción láser<sup>5,6</sup>

La técnica de difracción láser se utiliza para determinar el tamaño de las partículas y consiste en iluminarlas con una fuente de luz monocromática, de manera que éstas la dispersan en todas direcciones con un patrón de intensidad que depende de su tamaño (Figura 3). En este sentido, las partículas pequeñas dispersan luz a grandes ángulos, mientras que las partículas grandes dispersan luz a ángulos pequeños.



**Figura 3** Representación esquemática de la difracción láser de partícula.

Por otro lado, para determinar la intensidad de la radiación dispersada se utilizan detectores ópticos y, posteriormente, la información obtenida por éstos se procesa aplicando diferentes modelos ópticos. El modelo a aplicar depende del tamaño de partícula que se analiza, aunque todos ellos tienen en común el hecho de que consideran a las partículas como esferas. Así, cuando el tamaño es aproximadamente igual al de la longitud de onda de la fuente de luz se aplica el modelo de *Mie*, si es mayor se utiliza el de *Fraunhofer*, y si es menor el de *Rayleigh*.

<sup>5</sup> A. Rawle, *Basic principles of particle size analysis*, Malvern Instruments Company

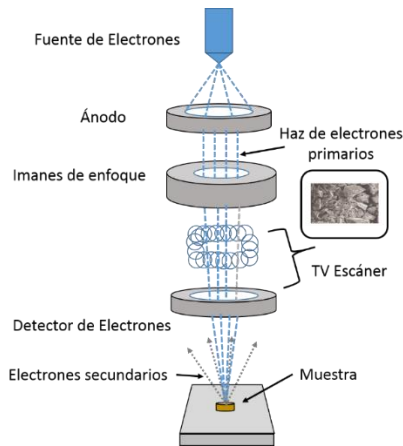
<sup>6</sup> T. Allen, *Particle size measurement*. Editorial Springer-Science+Business Media, B.V. (1981)



## 8.5. Microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy –SEM-) <sup>7,8</sup>

La microscopía electrónica de barrido (SEM) constituye una herramienta muy útil para la caracterización morfológica de las muestras.

En un microscopio electrónico de barrido, un haz de electrones denominados electrones primarios, son focalizados con una elevada energía sobre la superficie de la muestra. Como consecuencia se producen diferentes tipos de señales, algunas de las cuales se usan para generar la imagen de la zona dónde ha incidido el haz. Así, cuando se proyectan sobre la muestra, algunos de los electrones primarios la atraviesan pero otros interaccionan con ésta. La interacción puede ser de dos tipos, elástica, lo que daría lugar a la retrodispersión de los electrones, o inelástica, en cuyo caso tiene lugar la expulsión en todas direcciones de los denominados electrones secundarios junto con su correspondiente radiación electromagnética. Estos electrones secundarios son dirigidos a un contador de centelleo que realiza su grabación fotográfica obteniéndose de este modo una imagen de la morfología de la muestra. La Figura 4 muestra un esquema del instrumento utilizado para este tipo de medidas.



**Figura 4** Representación de los componentes de un microscopio electrónico de barrido.

<sup>7</sup> C. Brundle, C. Evans, S. Wilson, *Encyclopedia of Materials Characterization, Surfaces, Interfaces, Thin Films*. Editorial Reed Publishing (1992)

<sup>8</sup> S. Zhang, L.K.A. Li, *Materials Characterization Techniques*. Editorial CRC Press (2009)

Por otra parte, la superficie de muestra sobre la que se proyecta el haz de electrones primario suele ser de alrededor de unos  $10 \text{ nm}^2$ , barriando esta área en trazos paralelos y con una energía que oscila entre los 5 y 50 KeV.

En cuanto a la preparación de las muestras, es relativamente fácil, ya que solo se requiere que sean conductoras. Es por esto por lo que generalmente se recubren con una capa de carbono o una capa delgada de un metal como el oro para conferirles carácter conductor.

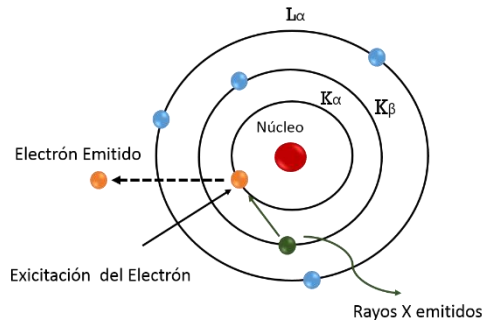
Por último, en función del tipo de fuente de emisión de los electrones primarios, se pueden distinguir varias modalidades de este tipo de microscopía electrónica. Por ejemplo, en la modalidad convencional, la fuente de emisión es de tipo termoiónico, en donde los electrones son emitidos a partir del calentamiento de un cátodo. Sin embargo, en la modalidad FE-SEM (Field Emisión-Scanning Electron Microscopy) la fuente de emisión se basa en la extracción de electrones de un material adecuado (como por ejemplo el  $\text{ZrO}_2$ ) mediante efecto túnel a partir de la aplicación de un campo eléctrico fuerte. Esta última modalidad origina un haz de electrones primario mejor establecido que permite una mayor resolución incluso a bajos voltajes de aceleración ( $<10 \text{ keV}$ ), minimizándose así los efectos electrónicos de carga producidos cuando se utilizan elevados voltajes.

### **8.6. Microanálisis de dispersión de energía de rayos X (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy –EDAX-)**

El microanálisis de dispersión de energía de rayos X consiste en una técnica de espectrometría de rayos X por excitación electrónica cuya fuente de excitación es la misma que la que se utiliza en SEM, es decir, un haz de electrones de elevada energía que incide sobre la muestra. De hecho el instrumento utilizado para aplicar ambos tipos de técnica es el mismo.

Tal y como se comentó en el apartado 8.5, al hacer incidir un haz de electrones (electrones primarios) sobre la muestra, se liberan los denominados electrones secundarios. Estos electrones pertenecen a las capas internas de los átomos presentes. Dichos átomos al reestructurar sus cortezas electrónicas emiten radiación X característica para cada tipo de

elemento presente (Figura 5), fenómeno que puede ser utilizado para el análisis de la composición química de las muestras.<sup>9</sup>



**Figura 5** Reestructuración de la corteza electrónica de un átomo tras incidir un electrón primario y expulsar un electrón secundario liberándose la correspondiente radiación X característica.

De este modo, los pulsos de radiación son detectados por un contador de silicio y separados en pulsos para cada longitud de onda por un analizador multicanal. Se obtiene así un espectro en el que la posición de los picos permite identificar los elementos presentes en la muestra, y sus respectivas áreas cuantificarlos.

### 8.7. Fluorescencia de rayos X (X-Ray Fluorescence –XRF-)<sup>10,11</sup>

La fluorescencia de rayos X es otra técnica de espectrometría de rayos X, pero en este caso la fuente de excitación no es un haz de electrones como ocurre en el caso de la técnica EDAX, sino una fuente de radiación de rayos X. Al irradiar con este tipo de radiación a la muestra, ésta emite rayos X secundarios o de fluorescencia. Los detectores de rayos X recogen todos los fotones emitidos y analizan sus energías.

<sup>9</sup> P. Goodhew, D. Newbury, P. Echlin, *Electron Microscopy and Analysis*. Editorial Taylor & Francis (2001)

<sup>10</sup> P.J. Bermudez, *Teoría y Práctica de la Espectroscopia de Rayos X*. Editorial Alambra (1967)

<sup>11</sup> A.S. Douglas, J.L. James, *Análisis Instrumental*. Editorial McGraw-Hill (2004)

Al igual que ocurría con la técnica de EDAX, la energía de dichos fotones es característica de cada tipo de átomo que compone la muestra, pues se generan a partir del mismo principio, es decir, transiciones entre los niveles electrónicos internos de los átomos, siendo su intensidad proporcional a la cantidad presente de cada uno de ellos.

De esta forma, con este tipo de técnica se puede determinar el tipo y la proporción de cada elemento presente en la muestra.

### 8.8. Difracción de Rayos X (X-Ray Diffraction –XRD-)<sup>12,13</sup>

La difracción es un fenómeno característico de las ondas que se basa en la desviación de éstas cuando encuentran un obstáculo o atraviesan una rendija. La difracción de rayos X se basa, como su propio nombre indica, en la difracción de los rayos X, pero para el caso concreto en el que inciden sobre sólidos cristalinos.

En este tipo de técnica, un haz de rayos X interacciona con una muestra cristalina en polvo finamente dividida, la cual idealmente debe tener los cristales orientados al azar en todas direcciones. Las condiciones necesarias para que ocurra la difracción de los rayos X se analizan de acuerdo con la *ley de Bragg*.<sup>14</sup>

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

en donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente,  $d$  es el espaciado de la red cristalina,  $n$  un número que toma siempre valor entero ( $n = 1, 2, \dots$ ), y  $\theta$  el ángulo que forma el haz incidente y el plano de reflexión.

Por tanto, cuando una radiación de rayos X se hace incidir sobre una muestra cristalina en polvo y en ángulos diferentes, sólo para aquellas posiciones de dicha muestra en la que se cumpla la *ley de Bragg* ocurrirá el fenómeno de difracción (Figura 6). Las distintas radiaciones difractadas se recogen en un detector, originándose de este modo el difractograma

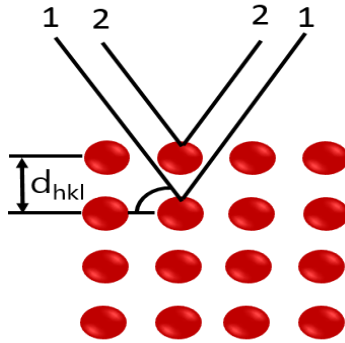
---

<sup>12</sup> L.V. Azaroff, M.J. Buerger, *The Powder Method in X-Ray crystallography*. Editorial McGraw-Hill (1958)

<sup>13</sup> B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*. Editorial BiblioBazaar (2011)

<sup>14</sup> M.F.C. Ladd, R.A. Palmer, *Structure Determination by X-Ray Crystallography*. Editorial PlenumPress (1985)

característico de la muestra estudiada. El estudio de las distintas líneas que aparecen en el difractograma constituye uno de los mejores métodos para obtener información acerca de las fases cristalinas presentes en las muestras.



**Figura 6** Rayos X difractados (1 y 2) por un sólido cristalino.

### 8.9. Espectroscopía UV-Vis-NIR

La espectroscopía UV-Vis-NIR constituye una de las técnicas espectroscópicas más utilizadas para obtener información acerca de la estructura electrónica y composición de las muestras, permitiendo además la identificación de grupos funcionales. Dicha técnica utiliza radiación electromagnética de las regiones ultravioleta (200-380 nm), visible (380-700 nm) e infrarrojo cercano (700 – 1000 nm) con la cual se irradian las muestras. De la relación entre la radiación incidente y la resultante tras interactuar con la muestra se obtiene la información de interés.

En la presente Tesis Doctoral se han utilizado dos modalidades diferentes de esta técnica:

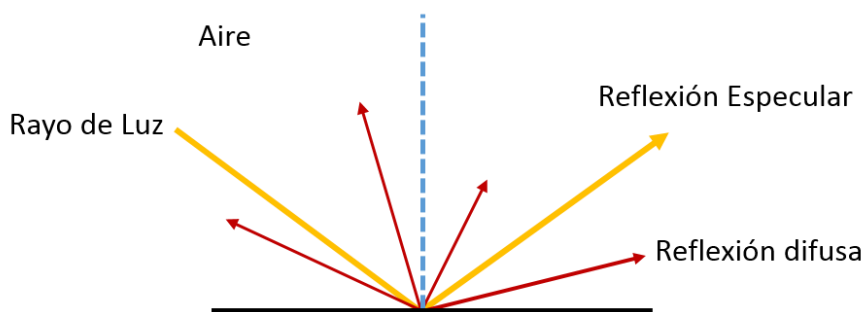
a) Espectroscopía UV-Vis-NIR por reflectancia difusa.

Este tipo de espectroscopía estudia la radiación reflejada por las muestras, fenómeno a partir del cual se puede obtener información acerca de su composición y, como puede verse en el apartado 8.10, también de su color.

La radiación reflejada por una muestra puede ser de dos tipos, especular o difusa (Figura 7). La reflectancia especular sigue las *leyes de*

*Fresnel* y es la que predomina cuando el material sobre el que se produce la reflexión tiene altos valores de los coeficientes de reflexión para la longitud de onda incidente. Por su parte, la reflectancia difusa tiene lugar en todas direcciones de la superficie como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión (Teoría de *Kubelka-Munk*<sup>15</sup>), predominando cuando los materiales de la superficie reflectante son débilmente absorbentes a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande en relación a la longitud de onda.

En general, una medida de reflectancia contiene ambas componentes de reflexión, sin embargo la componente especular no aporta apenas información sobre la composición, de manera que se intenta minimizar lo máximo ajustando la posición del detector respecto a la muestra, siendo la componente difusa la que si aporta información útil.

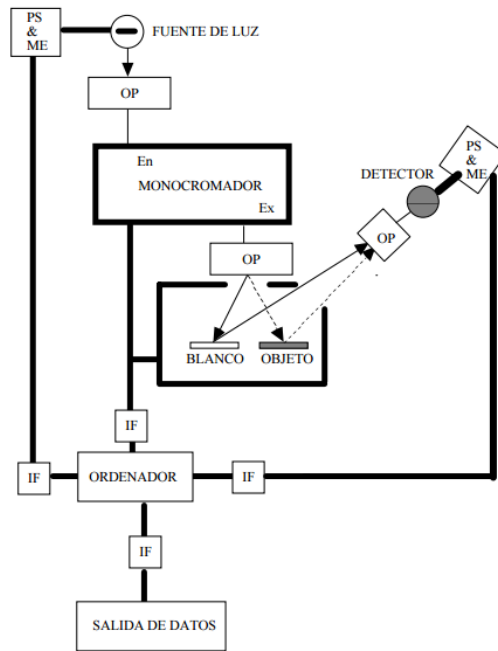


**Figura 7** Radiación reflejada por las sustancias cuando es alcanzada por la luz.

En los espectrofotómetros que llevan a cabo este tipo de medidas (Figura 8), la energía radiante emitida por la fuente pasa a través de un sistema óptico que conecta la fuente con el monocromador. El monocromador dispersa la radiación y la transmite como una estrecha banda de longitudes de onda a través de la rendija de salida que está comunicada ópticamente con la cámara que contiene la muestra que se desea medir junto con un estándar. El sistema detector recibe la radiación reflejada por la muestra y el estándar y genera un cociente de las señales

<sup>15</sup> V.Barron, J. Torrent, J Soil Sci 37 (1986) 499-510

que posteriormente se transmite al ordenador para su análisis y presentación.



**Figura 8** Diagrama esquemático de un espectrofotómetro: PS&ME - Equipo de medida y alimentación; OP - acoplamientos ópticos; IF - Interfase electrónica; En - rendija de entrada del monocromador; Ex - rendija de salida del monocromador.

#### b) Espectroscopía UV-Vis-NIR por transmitancia.

En la modalidad por transmitancia se estudia la relación entre la radiación que se hace incidir sobre la muestra y la que se transmite a través de ella, es decir, se estudia la radiación absorbida por la muestra, la cual da lugar a diferentes tipos de transiciones electrónicas. La reducción en la intensidad de luz incidente tras interactuar con la muestra y atravesarla puede ser descrita a través de la ley de *Lambert-Beer*.<sup>16</sup> En el caso de sólidos dispuestos en láminas delgadas (Como es el caso de las muestras estudiadas

<sup>16</sup> P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*. Editorial Oxford University Press (2009)

en esta Tesis Doctoral con esta modalidad de este tipo de técnica (Véase apartado 6.2)), dicha ley viene dada por la siguiente expresión:

$$I(\lambda) = I_0 e^{-\alpha(\lambda)t}$$

donde  $\alpha(\lambda)$  es el denominado coeficiente de absorción y  $t$  es el grosor de la lámina. La relación entre la radiación transmitida e incidente ( $I/I_0$ ), representa la transmitancia, a partir de la cual puede calcularse la absorbancia:

$$A(\lambda) = \ln \left( \frac{1}{T(\lambda)} \right) = -\ln \left( \frac{I}{I_0} \right) = \alpha t$$

La representación para una determinada muestra de la absorbancia a cada longitud de onda da lugar su correspondiente espectro de absorción, el cual puede utilizarse para identificar los elementos componentes de la muestra, ya que cada elemento químico posee líneas específicas de absorción a determinadas longitudes de onda.

Por otra parte, otra aplicación de especial interés relacionada con la espectroscopia UV-Vis-NIR es el cálculo del valor del Band Gap de los semiconductores. En el caso de la modalidad de transmitancia, para materiales semiconductores, el coeficiente de absorción a la longitud de onda de máxima absorción puede expresarse a partir de la ecuación de  $Tauc$ :<sup>17</sup>

$$\alpha(h\nu) = (h\nu - E_G)^n$$

donde  $E_G$  representa la energía del Band Gap y  $n$  depende de la naturaleza de la transición electrónica implicada. Concretamente su valor es de 1/2, 3/2, 2 y 3 para transiciones directas permitidas, directas no permitidas, indirectas permitidas e indirectas no permitidas respectivamente. Típicamente, una gráfica  $Tauc$  representa el valor de  $h\nu$  (eV) en el eje de abscisas frente al valor  $(\alpha h\nu)^n$  en la ordenada. La curva resultante tiene un régimen lineal característico cuya interrupción denota el inicio de la absorción. Por lo tanto, la extrapolación de la región lineal para el eje de abscisas ( $(\alpha h\nu)^n = 0$ ) da el valor de energía  $E_G$  del Band Gap del semiconductor.

---

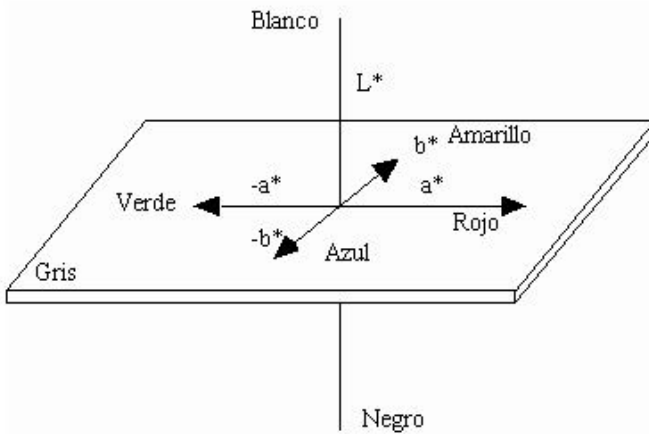
<sup>17</sup> O. Stenzel, *The Physics of Thin Film Optical Spectra: An Introduction*. Editorial Springer (2005)



## 8.10. Colorimetría

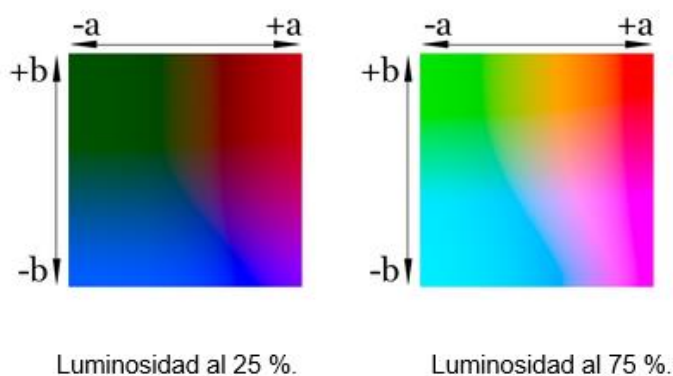
Para evaluar la capacidad auto-limpante de los morteros estudiados en esta Tesis Doctoral, nos hemos basado en la degradación del color de los colorantes orgánicos utilizados a modo de contaminantes que tiene lugar cuando estos impregnan su superficie y se activa el proceso fotocatalítico. Por otra parte, la percepción visual que un observador tiene sobre un color está condicionada por multitud de factores como por ejemplo la fuente de luz, el propio observador, la muestra u objeto, o el modo en que se disponen éstos en el espacio. Así, ante la dificultad que presenta la evaluación de un color, se han creado sistemas de medición que permiten cuantificarlo y expresarlo numéricamente, cuyo principio está basado en la cantidad de luz reflejada por la muestra u objeto.

Uno de estos sistemas de medición es el sistema CIE  $L^*a^*b^*$  (CIELAB), el cual es el modelo cromático usado normalmente para describir todos los colores que puede percibir el ojo humano. Fue desarrollado específicamente con este propósito por la Commission Internationale d'Eclairage (Comisión Internacional de Iluminación), razón por la cual se abrevia CIE. El espacio de color CIELAB es un sistema coordenado cartesiano definido por tres coordenadas colorimétricas  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  (magnitudes adimensionales) (Figura 9).



**Figura 9** Espacio de color CIELAB.

La coordenada  $L^*$  corresponde a la medida de luminosidad o claridad de un color. Los valores situados en el eje  $L^*$  van de 0 (negro) a 100 (blanco). Las coordenadas colorimétricas  $a^*$  y  $b^*$  forman un plano perpendicular a la Claridad. La coordenada  $a^*$  define la desviación del punto acromático correspondiente a la Claridad, hacia el rojo si  $a^* > 0$  ó hacia el verde si  $a^* < 0$ . Análogamente, la coordenada  $b^*$  define la desviación hacia el amarillo si  $b^* > 0$  ó hacia el azul si  $b^* < 0$ . El conjunto  $a^*$ ,  $b^*$  recibe el nombre de Cromaticidad y junto con la Claridad definen el color de un estímulo (Figura 10).



**Figura 10** Coordenadas  $a^*$  y  $b^*$  a distintos valores de  $L^*$ .

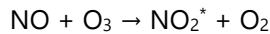
### 8.11. Analisis por quimiluminiscencia de gases $\text{NO}_x$

El analizador utilizado para la determinación y cuantificación de gases  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ), modelo AC32M (Figura 11), es capaz de medir, en un flujo gaseoso tomado como modelo de aire contaminado que se hace pasar a través él, la cantidad presente de gases  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$  por separado, información de gran interés en relación a la temática de estudio de esta Tesis Doctoral.

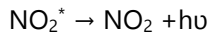


**Figura 11** Analizador AC32M.

El fundamento en la detección y cuantificación de estos gases se basa en un fenómeno de quimiluminiscencia que ocurre cuando las moléculas de NO se oxidan con O<sub>3</sub> a NO<sub>2</sub>, el cual, al formarse inicialmente, se encuentra en un estado excitado (NO<sub>2</sub><sup>\*</sup>). Dicho proceso se lleva a cabo en la cámara de reacción principal del analizador:

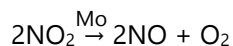


El paso al estado fundamental de las moléculas de NO<sub>2</sub> ocurre con liberación de radiación luminosa en el rango de 600-1200 nm:



La detección y cuantificación de NO se realiza de forma indirecta midiendo la intensidad de la radiación generada. Para ello, la cámara de reacción principal está comunicada con el sistema de detección a través de un filtro que solo deja pasar radiación a partir de 610 nm, eliminando así posibles interferencias debido a otras especies que pudieran estar presentes como por ejemplo determinados hidrocarburos. Por otro lado, para evitar que parte de ésta se pierda debido a posibles choques entre moléculas (*quenching*), se establece una presión en todo el sistema lo suficientemente baja.

De acuerdo al conjunto de procesos que se acaban de describir, para poder cuantificar las moléculas de NO<sub>2</sub> también presentes en el flujo gaseoso que entra al analizador, éstas deben ser previamente reducidas a moléculas de NO. Tal proceso se lleva a cabo en un horno de Molibdeno incluido en el analizador:



La distinción entre la cantidad de moléculas de NO y NO<sub>2</sub> presentes en el flujo gaseoso se consigue a partir de una serie de etapas sucesivas que conforman un ciclo. En este sentido, hay que tener en cuenta que el analizador trabaja en continuo, de manera que la cantidad gas que se utiliza en cada etapa se deshecha y no participa en las etapas sucesivas del ciclo. El analizador va proporcionando información a intervalos de tiempo fijos mostrando el valor medio de los resultados obtenidos en el total de ciclos realizados en dicho intervalo. Las etapas que conforman cada ciclo son las siguientes:

- Etapa 1 o Etapa de Referencia

El flujo gaseoso entrante se hace pasar por una cámara de pre-reacción en donde el gas es mezclado con O<sub>3</sub>, de forma que todo el NO se oxida a NO<sub>2</sub>. La señal que este gas va a dar cuando llegue a la cámara de reacción en ningún caso va a deberse a la presencia de moléculas de NO, ya que todas han sido oxidadas a NO<sub>2</sub>, y por tanto la señal obtenida será tomada como señal del blanco o señal de referencia.

- Etapa 2 o Etapa de NO

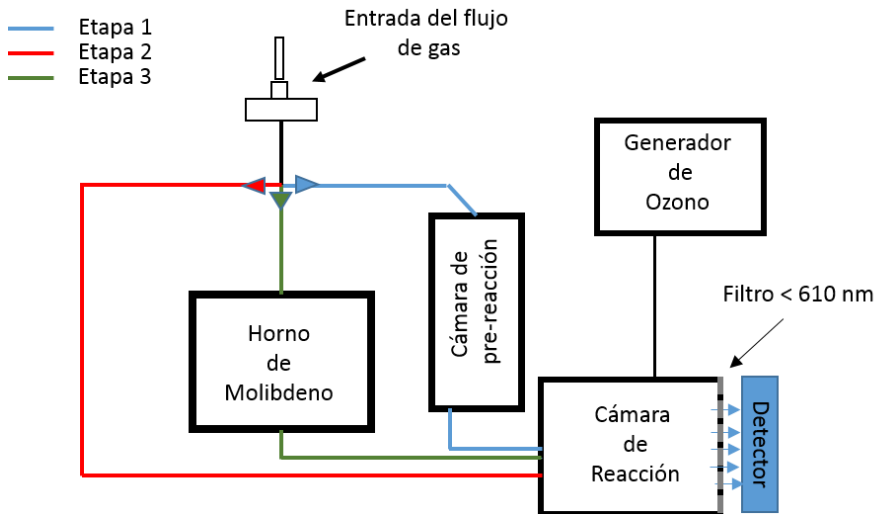
Ahora el flujo gaseoso entrante se hace pasar directamente a la cámara de reacción, de forma que las moléculas de NO presentes se van a oxidar todas a NO<sub>2</sub> y la señal obtenida corresponderá sólo y exclusivamente a las moléculas de NO.

- Etapa 3 o Etapa de NO<sub>x</sub>

En la tercera y última etapa, el flujo gaseoso entrante se hace pasar por el horno de molibdeno antes de entrar a la cámara de reacción, de manera que todas las moléculas de NO<sub>2</sub> presentes se reducen a NO. La señal ahora se debe al total de moléculas NO<sub>x</sub>, es decir la suma de NO y NO<sub>2</sub>.

Así, en resumen, la señal obtenida en la etapa 2 es proporcional a la concentración de moléculas de NO y la diferencia entre las señales obtenidas en las etapas 2 y 3 es proporcional a la concentración de moléculas de NO<sub>2</sub>.

Previamente, a ambas señales se les resta la señal de la etapa 1, es decir la señal de referencia. Un esquema de la composición del analizador se muestra en la Figura 12.



**Figura 12** Esquema adaptado Analizador AC32M.

## 8.12. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy -XPS-)<sup>18</sup>

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) es el método de caracterización de superficies más ampliamente utilizado hoy día. La popularidad de esta técnica deriva del alto contenido de información que suministra y su flexibilidad para ser utilizada en una gran variedad de muestras. El más básico análisis XPS de una superficie puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto H y He.<sup>19</sup> Esto se debe a que esta técnica utiliza electrones de las capas internas de la corteza electrónica, mientras que en estos dos elementos solo hay electrones de valencia. Los electrones de valencia no sirven en XPS porque la técnica se basa en estudiar la energía cinética con la

<sup>18</sup> J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division (1992)

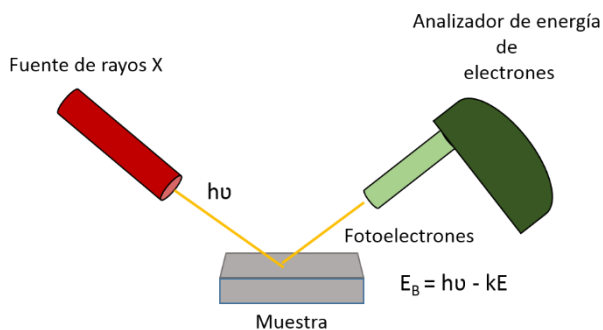
<sup>19</sup> N. Stojilovic, *J Chem Educ* 89 (10) (2012) 1331-2

que salen los electrones cuando son irradiados con radiación X, y en el caso de los electrones de valencia esta energía está muy influenciada por el entorno químico (siendo mucho menor esta influencia en los internos), luego no se pueden caracterizar bien. Por otro lado, con aplicaciones más sofisticadas de la técnica se obtiene información detallada de la química, organización y morfología de la superficie.

El principio de esta técnica, como ya se ha adelantado, está basado en el efecto fotoeléctrico y consiste en la emisión de un electrón interno de la corteza atómica al interactuar con un fotón de radiación X con el cual es irradiado (Figura 13), que le transfiere su energía. La fotoemisión del electrón tiene lugar debido a que la energía que el fotón le transfiere es superior a su energía de enlace y además le permite adquirir cierta energía cinética. Para los gases, la energía de enlace de un electrón es igual a su energía de ionización, en cambio en los sólidos existe una influencia por parte de la superficie, de manera que una energía adicional es necesaria para hacer salir un electrón de la misma. Esta energía extra se denomina *función de trabajo*. El proceso de fotoemisión resulta ser extremadamente rápido ( $10^{-16}$  s) y su física básica se describe mediante la *Ecuación de Einstein*:

$$E_B = h\nu - kE$$

Donde  $E_B$  es la energía de enlace del electrón en el átomo,  $h\nu$  la energía de los fotones y  $kE$  es la energía cinética que adquiere el electrón. El conjunto de energías cinéticas de los electrones fotoemitidos puede ser medido mediante el uso de un analizador de energía de electrones adecuado y de esta forma registrar un espectro fotoelectrónico.



**Figura 13** Generación de fotoelectrones a partir de la técnica XPS.

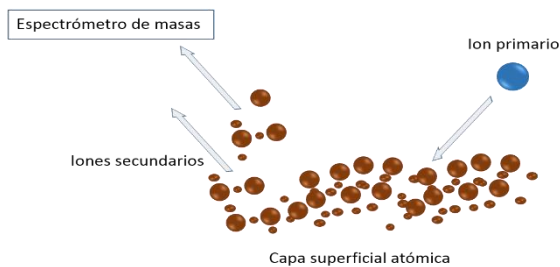
Dado que para cada elemento hay una energía de enlace característica asociada a sus orbitales atómicos internos, cada átomo puede ser identificado a partir de un conjunto de picos característico en el espectro fotoelectrónico.

### 8.13. Espectrometría de masas de iones secundarios (Secondary Ion Mass Spectrometry -SIMS-)<sup>7</sup>

Constituye una herramienta de elevada sensibilidad para estudiar tanto la composición elemental de la superficie en sólidos como la distribución atómica interna de los diferentes elementos que la componen.

Esta técnica consiste en el bombardeo de la superficie mediante iones primarios pesados ( $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ar}^+$ ...) acelerados con una energía de entre 0.5 y 20 keV. Este haz de iones choca con la superficie de la muestra e induce la emisión de átomos, moléculas o iones tanto en su estado fundamental como excitado (Figura 14). Los iones secundarios así obtenidos son seguidamente sometidos a un análisis de masas con el fin de obtener información sobre la composición en función del tiempo de bombardeo.

La principal peculiaridad de esta técnica es su capacidad para detectar todos los elementos de la tabla periódica (Incluido también los más ligeros) y discriminar entre sus diferentes isótopos en función de su correspondiente relación carga/masa.

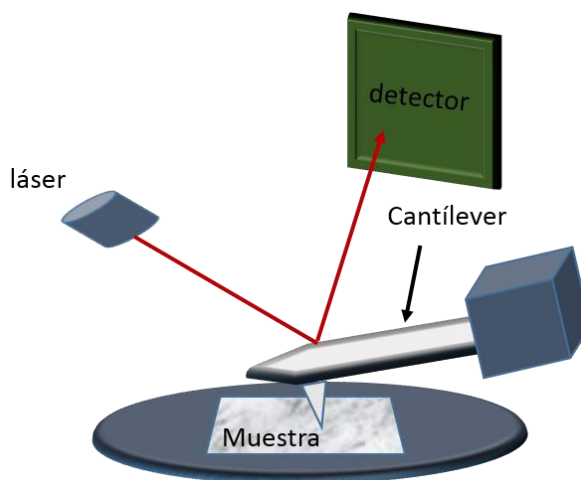


**Figura 14** Generación de iones secundarios mediante la técnica SIMS.

### 8.14. Microscopía de fuerza atómica (Atomic Force Microscopy -AFM-)

La microscopía de fuerza atómica (AFM) permite examinar la topografía de la superficie de las muestras aportando información sobre el tamaño, forma y distribución de nanoestructuras, y permite también calcular la media cuadrática (RMS) de la rugosidad de la superficie.<sup>7</sup> Este último parámetro es de una considerable importancia ya que puede ser relacionado con la superficie específica.

Básicamente un instrumento de AFM está caracterizado por una viga voladiza flexible o cantiléver (viga en la que uno de sus extremos se encuentra empotrado mientras que el otro se encuentra libre o voladizo) en cuyo extremo libre se conecta una punta de sonda con un diámetro de 100 Å (Figura 15). La punta de sonda, en función de la modalidad de trabajo, interacciona de forma concreta con la superficie de la muestra realizando un barrido completo sobre ésta, obteniéndose un mapa bidimensional de la intensidad de la interacción respecto a cada posición sobre la superficie, lo que permite obtener una imagen de su topografía. La intensidad de la interacción viene dada en función de la desviación o alteración que dicha interacción provoca en el cantiléver.



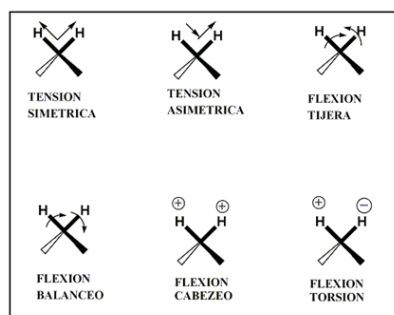
**Figura 15** Representación de la instrumentación utilizada en la técnica de AFM.



Un ejemplo de modalidad de trabajo es la de "no contacto". En dicha modalidad se monitorizan interacciones atractivas tipo *Van der Waals* entre la punta de sonda y la superficie de la muestra, siendo la distancia entre ambas de entre 50 y 100 Å. El fundamento de esta modalidad se basa en que las fuerzas de tipo *Van der Waals* actúan variando la frecuencia de resonancia del cantiléver, sin embargo, dicha frecuencia se mantiene constante mediante el ajuste de la distancia entre la punta de sonda y la superficie, lo cual es llevado a cabo por el sistema de control del instrumento. La medida de la distancia ajustada para mantener constante la frecuencia de resonancia en cada punto de la superficie permite obtener una imagen topográfica de dicha superficie.

### 8.15. Espectroscopía infrarroja<sup>20</sup>

Los enlaces interatómicos de las moléculas o cristales no se encuentran inmóviles, sino que continuamente están vibrando con una determinada energía que define un estado energético vibracional. En moléculas poliatómicas se pueden distinguir dos categorías básicas de vibraciones (o modos de vibración) denominados de tensión y de flexión. Una vibración de tensión supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace de dos átomos. Las vibraciones de flexión por su parte se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces (Figura 16)



**Figura 16.** Modos de vibración –ejemplo utilizado: grupo metileno-.

<sup>20</sup> N.B. Colthup, L.H. Doly, H. Lawrence, S.E. Wiberty, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. Editorial Academic Press (1990)

La espectroscopía infrarroja consiste en irradiar la muestra con este tipo de radiación con el propósito de provocar la excitación de los estados energéticos vibracionales de las especies presentes. Por otro lado, solo las vibraciones asociadas con un momento dipolar cambiante (denominados modos de vibración activos) podrán interactuar con la radiación infrarroja y por tanto modificar su energía. La energía implicada en este tipo de transiciones es dependiente de las fuerzas interatómicas dentro de la molécula o el cristal, y así, la posición, simetría e intensidad relativa de los picos del espectro dan información muy útil acerca de la estructura y composición de la muestra.

### 8.16. Espectroscopía Raman<sup>20,21</sup>

Es un tipo de microscopía complementaria a la infrarroja que se utiliza para el estudio de estados vibracionales de baja frecuencia.

En la espectroscopía Raman la muestra se irradia con una fuente de luz monocromática generalmente proveniente de un láser en los rangos de ultravioleta, visible e infrarrojo cercano. Una vez que la muestra interactúa con la radiación, parte de esta la reemite con la misma frecuencia y parte con frecuencia distinta. La de igual frecuencia se debe a una interacción de tipo elástico y se conoce como dispersión de *Rayleigh*, mientras que la de frecuencia distinta se debe a una interacción de tipo inelástico y es la que se conoce como dispersión Raman, la cual a su vez puede ser de dos tipos, *Stokes* y *anti-Stokes*, siendo la primera ligeramente más intensa que la segunda. La dispersión Raman es en general muy débil, y, como resultado, la principal dificultad de este tipo de espectroscopía está en separarla de la dispersión *Rayleigh* que es mucho más intensa. Para ello las longitudes de onda cercanas a la línea del láser incidente son filtradas, mientras que las restantes son recogidas y dispersadas sobre un detector.

El efecto Raman se produce cuando un fotón incide sobre una molécula e interactúa con la nube de electrones de sus enlaces interatómicos. Para poder exhibir el efecto Raman, que, como en el caso de la espectroscopía IR, se basa en la alteración de los estados energéticos vibracionales, la interacción debe provocar un cambio en su potencial molecular de polarización o polarizabilidad, la cual se define como la

---

<sup>21</sup> D.J. Gardiner, *Practical Raman spectroscopy*. Editorial Springer-Verlag (1989)

tendencia de una distribución de cargas a ser distorsionada respecto a su estado fundamental por un campo eléctrico externo.

Las medidas Raman proporcionan además de información química y estructural de cualquier muestra, una variable adicional que a veces es útil en la determinación de estructuras moleculares, y que se denomina *relación de despolarización*.

### **8.17. Determinación de carbono por el método de Dumas<sup>22</sup>**

En el método de Dumas se lleva a cabo la determinación de carbono y otros elementos como hidrógeno, nitrógeno o azufre a partir de un proceso de combustión. En base a dicho método, una determinada cantidad de muestra es pesada en un crisol de estaño e incorporada al horno de combustión del analizador ( $T = 1020^{\circ}\text{C}$ ) junto con un determinado volumen de  $\text{O}_2$ . Los gases generados de la combustión son arrastrados mediante un gas inerte (Por ejemplo Helio) a una columna cromatográfica donde se procede a su separación y detección mediante un detector de conductividad térmica.

Previo al análisis de cada muestra, se lleva a cabo la calibración del instrumento a partir de muestras patrón con porcentajes conocidos de los elementos a determinar. A partir de los cromatogramas obtenidos en los análisis de las muestras patrón se procede a la cuantificación del porcentaje total de los elementos de interés en las muestras analizadas.

---

<sup>22</sup> S.Serrano, F. Rincón, J. García-Olmo, J Cereal Sci 58 (2013) 31-6





## 9. PRODUCCIÓN Y DIFUSIÓN CIENTÍFICA

Como punto final, a continuación se expone un listado de los artículos publicados, contribuciones a congresos científicos y referencias a los diferentes actos de difusión realizados en prensa y otros medios de comunicación, derivados de esta Tesis Doctoral junto con información relevante acerca de los mismos.

### 9.1. Artículos publicados en revistas y libros científicos

#### Revistas científicas

**Título:** Use of industrial waste for the manufacturing of sustainable building materials

**Autores:** R. SUGRÁÑEZ, M. CRUZ-YUSTA, I. MÁRMOL, F. MARTÍN, J. MORALES, L. SÁNCHEZ

**Revista:** ChemSusChem 5 (2012) 694-9

**Editorial:** WILEY-VCH VERLAG GMBH

**Código ISSN:** 1864-5631

**DOI:** 10.1002/cssc.201100552

**Base de datos en la que está indexada:** Journal citation reports

**Área temática de la base de datos de referencia:** Chemistry, Multidisciplinary

**Índice de impacto de la revista:** 7.475

**Posición que ocupa:** 17 de 152

**Cuartil:** 1

---

**Título:** Controlling microstructure in cement based mortars by adjusting the particle size distribution of the raw materials

**Autores:** R. SUGRÁÑEZ, J.I. ÁLVAREZ, M. CRUZ-YUSTA, I. MÁRMOL, J. MORALES, L. SÁNCHEZ

**Revista:** Construction and Building Materials 41 (2013) 139-45

**Editorial:** ELSEVIER SCI LTD

**Código ISSN:** 0950-0618

**DOI:** 10.1016/j.conbuildmat.2012.11.090

**Base de datos en la que está indexada:** Journal citation reports

**Área temática de la base de datos de referencia:** Construction & Building Technology

**Índice de impacto de la revista:** 2.293

**Posición que ocupa:** 7 de 57

**Cuartil:** 1

---

**Título:** Enhanced photocatalytic degradation of NO<sub>x</sub> gases by regulating the microstructure of mortar cement modified with titanium dioxide

**Autores:** R. Segráñez, J.I. Álvarez, M. Cruz-Yusta, I. Mármol, J. Morales, J. Vila, L. Sánchez.

**Revista:** Building and Environment 69 (2013) 55-63

**Editorial:** PERGAMON-ELSEVIER SCIENCE LTD

**Código ISSN:** 0360-1323

**DOI:** 10.1016/j.buildenv.2013.07.014

**Base de datos en la que está indexada:** Journal citation reports

**Área temática de la base de datos de referencia:** Construction & Building Technology

**Índice de impacto de la revista:** 2.7

**Posición que ocupa:** 5 de 58

**Cuartil:** 1

---

**Título:** Preparation of sustainable photocatalytic materials through the valorization of industrial wastes

**Autores:** R. Segráñez, M. Cruz-Yusta, I. Mármol, J. Morales, L. Sánchez

**Revista:** ChemSusChem 6 (2013) 2340-7

**Editorial:** WILEY-V C H VERLAG GMBH

**Código ISSN:** 1864-5631

**DOI:** 10.1002/cssc.201300449

**Base de datos en la que está indexada:** Journal citation reports

**Área temática de la base de datos de referencia:** Chemistry, Multidisciplinary

**Índice de impacto de la revista:** 7.117

**Posición que ocupa:** 17 de 148

**Cuartil:** 1

---

**Título:** Nanostructured iron (III) oxides: From design to gas- and liquid-phase photo-catalytic applications

**Autores:** G. Carraro, R. Segráñez, C. Maccato, A. Gasparotto, D. Barreca, C.Sada, M. Cruz-Yusta, L. Sánchez

**Revista:** Thin Solid Films 564 (2014) 121-7

**Editorial:** ELSEVIER SCIENCE SA

**Código ISSN:** 0040-6090

**DOI:** 10.1016/j.tsf.2014.05.048

**Base de datos en la que está indexada:** Journal citation reports

**Área temática de la base de datos de referencia:** Materials Science; Multidisciplinary

**Índice de impacto de la revista:** 1.759

**Posición que ocupa:** 110 de 260

**Cuartil:** 2

---



**Título:** Efficient behaviour of hematite towards the photocatalytic degradation of NO<sub>x</sub> gases

**Autores:** R. Segráñez, J. Balbuena, M. Cruz-Yusta, F. Martín, J. Morales, L. Sánchez

**Revista:** Applied Catalysis B: Environmental 165 (2015) 529-36

**Editorial:** ELSEVIER SCIENCE BV

**Código ISSN:** 0926-3373

**DOI:** 10.1016/j.apcatb.2014.10.025

**Base de datos en la que está indexada:** Journal citation reports

**Área temática de la base de datos de referencia:** Environmental Engineering

**Índice de impacto de la revista:** 7.435

**Posición que ocupa:** 1 de 47

**Cuartil:** 1

### **Libros científicos**

**Título:** Use of granite sawing wastes in functional cement based mortars: colour and photocatalytic properties

**Autores:** R. Sugr<sup>añ</sup>ez, M. Cruz-Yusta, J. Morales, L. S<sup>á</sup>nchez

**Libro:** Cementing a sustainable future. XIII ICCC International Congress on the Chemistry of Cement

**Editorial:** Instituto de Ciencias de la Construcci<sup>ó</sup>n "Eduardo Torroja"

**ISBN:** 978-84-7292-399-7 / Cd 978-84-7292-400-0

---

**Título:** Control de la micro-estructura de morteros de cemento a trav<sup>és</sup> de una precisa distribuci<sup>ó</sup>n de tama<sup>ñ</sup>o de part<sup>í</sup>cula de sus materias primas

**Autores:** R. Sugr<sup>añ</sup>ez, J.I. <sup>Á</sup>lvarez, M. Cruz-Yusta, I. M<sup>á</sup>rmol, J. Morales, L. S<sup>á</sup>nchez

**Libro:** Ed. E. Morall<sup>ó</sup>n

**Editorial:** Universidad de Alicante

**ISBN:** 978-84-695-3316-1

---

**Título:** Empleo de residuos para la preparaci<sup>ó</sup>n de materiales de construcci<sup>ó</sup>n con propiedades fotocatalizadoras

**Autores:** R. Sugr<sup>añ</sup>ez, M. Cruz-Yusta, I. M<sup>á</sup>rmol, J. Morales, L. S<sup>á</sup>nchez

**Libro:** Ed. E. Morall<sup>ó</sup>n

**Editorial:** Universidad de Alicante

**ISBN:** 978-84-695-3316-1

---

**Título:** Preparation of self-cleaning and de-polluting building materials through the valorization of industrial wastes

**Autores:** J. Balbuena, R. Sugr<sup>añ</sup>ez, M. Cruz-Yusta, I. M<sup>á</sup>rmol, J. Morales, D. Kovandzic, L. S<sup>á</sup>nchez

**Libro:** 33rd Cement and Concrete Science Conference

**Editorial:** University of Portsmouth, United Kingdom

**ISBN:** 978-1-86137-642-8

## 9.2. Comunicaciones a congresos

**Tipo:** Póster

**Título:** Control de la micro-estructura de morteros de cemento a través de una precisa distribución de tamaño de partícula de sus materias primas

**Autores:** R. Sugr<sup>o</sup>ñez, J. I. <sup>o</sup>lvarez, M. Cruz-Yusta, I. M<sup>o</sup>rmol, J. Morales, L. S<sup>o</sup>nc<sup>o</sup>chez

**Entidad organizadora:** Universidad de Alicante

**Congreso:** XII Congreso Nacional de Materiales

**Lugar:** Alicante

**Fecha:** 30/05/2012

**País:** Espa<sup>o</sup>ña

---

**Tipo:** Póster

**Título:** Empleo de residuos para la preparaci3n de materiales de construcci3n con propiedades fotocatalizadoras

**Autores:** R. Sugr<sup>o</sup>ñez, M. Cruz-Yusta, I. M<sup>o</sup>rmol, J. Morales, L. S<sup>o</sup>nc<sup>o</sup>chez

**Entidad organizadora:** Universidad de Alicante

**Congreso:** XII Congreso Nacional de Materiales

**Lugar:** Alicante

**Fecha:** 30/05/2012

**País:** Espa<sup>o</sup>ña

---

**Tipo:** Póster

**Título:** Use of granite sawing wastes in functional cement based mortars: Colour and photocatalytic properties

**Autores:** R. Sugr<sup>o</sup>ñez, M. Cruz-Yusta, J. Morales, L. S<sup>o</sup>nc<sup>o</sup>chez, I. M<sup>o</sup>rmol

**Entidad organizadora:** Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja

**Congreso:** 13th International Congress on the Chemistry of CEMENT-ICCC 2011

**Lugar:** Madrid

**Fecha:** 03/07/2012

**País:** España

---

**Tipo:** Póster

**Título:** Transformación de residuos de fayalita en óxidos de hierro. Efecto de la molienda mecánica en sus propiedades fotocatalíticas

**Autores:** R. Segráñez, M. Cruz-Yusta, I. Mármol, J. Morales, L. Sánchez

**Entidad organizadora:** Real Sociedad Española de Química

**Congreso:** QUIES 2012 Girona

**Lugar:** Girona

**Fecha:** 04/07/2012

**País:** España

---

**Tipo:** Póster

**Título:** Preparación sostenible de composite fotocatalizador eficiente mediante la transformación de residuo industrial

**Autores:** R. Segráñez, M. Cruz-Yusta, I. Mármol, J. Morales, L. Sánchez

**Entidad organizadora:** Real Sociedad Española de Química

**Congreso:** QUIES 2012 Girona

**Lugar:** Girona

**Fecha:** 04/07/2012

**País:** España

---

**Tipo:** Póster

**Título:** Mejora de la actividad fotocatalítica de nanopartículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  mediante la preparación de composites con fibras de polímero resorcinol formaldehído

**Autores:** A. Benítez, M. Cruz-Yusta, J. Morales, R. SUGRÁÑEZ, L. Sánchez

**Entidad organizadora:** Universidad de Córdoba

**Congreso:** Nanouco IV. Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores y Tecnólogos Andaluces

**Lugar:** Córdoba

**Fecha:** 07 y 08/02/2013

**País:** España

---

**Tipo:** Póster

**Título:** Obtención de óxidos de hierro con propiedades fotocatalíticas mediante la transformación de residuos

**Autores:** J. Balbuena, R. SUGRÁÑEZ, M. Cruz-Yusta, I. Mármol, J. Morales, L. Sánchez

**Entidad organizadora:** Universidad de Córdoba

**Congreso:** Nanouco IV. Encuentro sobre Nanociencia y Nanotecnología de Investigadores y Tecnólogos Andaluces

**Lugar:** Córdoba

**Fecha:** 07 y 08/02/2013

**País:** España

---

**Tipo:** Póster

**Título:** Preparation on self-cleaning and de-polluting building materials through the valorization of industrial wastes

**Autores:** J. Balbuena, R. Sográñez, M. Cruz-Yusta, I. Mármol, D. Kovandzic, L. Sánchez

**Entidad organizadora:** University of Portsmouth

**Congreso:** 33ed Cement and Concrete Science Conference

**Lugar:** Portsmouth

**Fecha:** 02 y 03/09/2013

**País:** Reino Unido

---

**Tipo:** Póster

**Título:** Enhancement of the photocatalytic activity of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles through the preparation of composites with resorcinol-formaldehyde fibers

**Autores:** R. Sográñez, L. Sánchez, J. Morales, A. Benítez, M. Cruz-Yusta

**Entidad organizadora:** SOCIEMAT (Sociedad española de materiales)

**Congreso:** EUROMAT 2013

**Lugar:** Sevilla

**Fecha:** 08/09/2013

**País:** España

---

**Tipo:** Póster

**Título:** Tuning Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle size and morphology to obtain advanced photocatalyst materials

**Autores:** R. Sográñez, L. Sánchez, J. Morales, J. Balbuena, M. Cruz-Yusta

**Entidad organizadora:** SOCIEMAT (Sociedad española de materiales)

**Congreso:** EUROMAT 2013

**Lugar:** Sevilla

**Fecha:** 08/09/2013

**País:** España

---

**Tipo:** Póster

**Título:** Photocatalytic removal of NO<sub>x</sub> with hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

**Autores:** J. Balbuena, R. Segráñez, F. Martín, M. Cruz-Yusta, J. Morales, L. Sánchez

**Entidad organizadora:** Sun New Energy Conference (SuNEC)

**Congreso:** SuNEC 2014

**Lugar:** Santa Flavia (Sicilia)

**Fecha:** 08 y 09/09/2013

**País:** Italia

---

**Tipo:** Comunicación Oral

**Título:** Preparación sostenible de un composite fotocatalizador eficiente mediante la transformación de residuo industrial\*

**Autores:** R. Segráñez

**Entidad organizadora:** Universidad de Córdoba

**Congreso:** III Congreso Científico de Investigadores en Formación de la Universidad de Córdoba

**Lugar:** Córdoba

**Fecha:** 10/04/2013

**País:** España

\* Está presentación fue premiada por el comité organizador del congreso:





**Tipo:** Comunicación oral

**Título:** Eliminación eficiente de gases NO<sub>x</sub> mediante el uso de hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como fotocatalizador

**Autores:** R. Sugránéz

**Entidad organizadora:** SOCIEMAT (Sociedad española de materiales)

**Congreso:** XIII Congreso Nacional de Materiales

**Lugar:** Barcelona

**Fecha:** 18-20/06/2014

**País:** España

### 9.3. Referencias de los diferentes actos de difusión realizados en prensa y otros medios de comunicación

**Referencia:** Noticia

**Titular:** *"Un óxido de hierro para limpiar la atmósfera de las ciudades"*

**Medio de comunicación en donde se ha publicado la noticia:** Unidad de Cultura Científica y de la Innovación de la Universidad de Córdoba y del Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario ceiA3.



**Fecha de publicación:** 18-05-2015

**Enlace web:**

<http://www.uco.es/uconews/es/article/un-oxido-de-hierro-para-limpiar-la-atmosfera-de-las-ciudades/>

La noticia fue difundida por otros medios de comunicación:

**Titular:** *"Usan por primera vez óxido de hierro para limpiar la contaminación atmosférica"*

**Medio de comunicación:** Web de Radio Televisión Española



**Fecha de publicación:** 19-05-2015

**Enlace web:**

<http://www.rtve.es/noticias/20150519/usan-primera-vez-oxido-hierro-para-limpiar-contaminacion-atmosferica/1147247.shtml>

**Titular:** *"La UCO estudia el uso de la hematita contra la contaminación"*

**Medio de comunicación:** Diario *El Día de Córdoba* (Edición digital)



**Fecha de publicación:** 19-05-2015

**Enlace web:**

<http://www.eldiadedcordoba.es/article/cordoba/2032311/la/uco/estudia/uso/la/hematita/contra/la/contaminacion.html>

**Titular:** *"Óxido de hierro para limpiar la 'boina' de contaminación de las ciudades"*

**Medio de comunicación:** Diario *Libertad Digital*



**Fecha de publicación:** 20-05-2015

**Enlace web:**

<http://www.libertaddigital.com/ciencia-tecnologia/ciencia/2015-05-20/oxido-de-hierro-para-limpiar-la-boina-de-contaminacion-de-las-ciudades-1276548450/>

**Titular:** *"Óxido de hierro para limpiar la atmósfera de las ciudades"*

**Medio de comunicación:** Diario *El Correo* (Edición digital)



**Fecha de publicación:** 19-05-2015

**Enlace web:**

<http://www.elcorreo.com/bizkaia/tecnologia/investigacion/201505/19/oxido-hierro-para-limpiar-20150519134333-rc.html>

**Titular:** *“Óxidos de hierro, un nuevo aliado para limpiar la atmósfera de las ciudades”*

**Medio de comunicación:** Servicio de Información y Noticias Científicas (SINC), plataforma multimedia de comunicación científica.



**Fecha de publicación:** 19-05-2015

**Enlace web:**

<http://www.agenciasinc.es/Noticias/Oxidos-de-hierro-un-nuevo-aliado-para-limpiar-la-atmosfera-de-las-ciudades>

**Titular:** *“Estudian el uso de un óxido de hierro para limpiar la atmósfera de ciudades”*

**Medio de comunicación:** Plataforma global de noticias y periodismo ambiental de la Agencia EFE (EFE verde)



**Fecha de publicación:** 18-05-2015

**Enlace web:**

<http://www.efeverde.com/noticias/oxido-de-hierro-limpiar-atmosfera-ciudades/>

---

**Referencia:** Artículo de divulgación

**Título:** "Materiales de Construcción para Entornos Saludables y Limpios"

**Medio de comunicación en donde se ha publicado:** Revista Aproin



**Fecha de publicación:** 05-2014

**Enlace web:**

[http://www.revistaaproin.com/paginas/materiales\\_construccion.php](http://www.revistaaproin.com/paginas/materiales_construccion.php)

---

**Referencia:** Noticia en Telediario (RTV). Difusión de la investigación del Grupo FQM-175 sobre materiales de construcción en el Telediario 1 de RTVE

rtve



**Fecha de la emisión:** 27-11-2013

**Enlace web:**

<https://www.youtube.com/watch?t=173&v=7P9NRDhpNxs>

---

**Referencia:** Publicación en la página de la Agencia Idea (agencia de desarrollo regional del gobierno andaluz) sobre los incentivos recibidos a nuestro proyecto por parte de ésta

I+D+I: PROYECTO "MORTEROS DE CONSTRUCCIÓN PARA AUMENTAR LA EFICIENCIA ENERGÉTICA Y EL CONFORT DE LOS EDIFICIOS"



Junio de 2012. El desarrollo de materiales de construcción innovadores para la rehabilitación de edificios, que permitan aumentar la eficiencia energética y el confort de los mismos, es el objetivo del proyecto que ha desarrollado la empresa **Grupo PUMA SL** en colaboración con el **Grupo FQM-175 Química Inorgánica de la Universidad de Córdoba** y que ha contado con un incentivo de la Consejería de Ciencia, Innovación y Empresa de la Junta de Andalucía a través de la **Agencia de Innovación y Desarrollo de Andalucía**.

Con el objeto de mejorar la eficiencia energética y el confort de los edificios, los materiales utilizados son naturales, fácilmente reciclables, transpirables y presentan un bajo impacto ambiental, aportando al edificio mayor ahorro energético y un ambiente más saludable.

---

**Referencia:** Noticia en prensa

**Titular:** "Un proyecto de la UCO obtiene el reconocimiento de Mapfre"

**Medio de comunicación en donde se ha publicado la noticia:** Diario Córdoba



**Fecha de publicación:** 23-02-2011

**Enlace web:**

[http://www.uco.es/grupos/inorganic/uploads/1/0/3/0/10304/diario\\_cordoba\\_23-02-2011\\_-\\_grupo\\_puma.pdf](http://www.uco.es/grupos/inorganic/uploads/1/0/3/0/10304/diario_cordoba_23-02-2011_-_grupo_puma.pdf)

---

**Referencia:** Noticia en prensa

**Titular:** "La UCO desarrolla material para las construcciones que frenan la contaminación"

**Medio de comunicación en donde se ha publicado la noticia:** Diario El Día de Córdoba (Edición en papel)



**Fecha de publicación:** 23-02-2011

**Enlace web:**

[http://www.uco.es/grupos/inorganic/uploads/1/0/3/0/10304/dia de crdob  
a 23-02-2011 - grupo puma.pdf](http://www.uco.es/grupos/inorganic/uploads/1/0/3/0/10304/dia_de_crdo_ba_23-02-2011_-_grupo_puma.pdf)

---