**Universidad Politécnica de Madrid
Escuela Técnica Superior de Edificación**

**ESTUDIO SOBRE LA VIABILIDAD DE LA
INTRODUCCIÓN DE NUEVOS MATERIALES A BASE DE
TITANIO PARA LA CONSTRUCCIÓN DE FACHADAS**

TESIS DOCTORAL

**Irene González Morán
(Máster en Innovación Tecnológica en Edificación)**

2018

Universidad Politécnica de Madrid
Escuela Técnica Superior de Edificación

**Programa de Doctorado en Innovación Tecnológica en
Edificación**

TESIS DOCTORAL

**ESTUDIO SOBRE LA VIABILIDAD DE LA
INTRODUCCIÓN DE NUEVOS MATERIALES A BASE DE
TITANIO PARA LA CONSTRUCCIÓN DE FACHADAS**

Autor

Irene González Morán

(Máster en Innovación Tecnológica en Edificación)

Directores

Dr. Francisco Fernández Martínez

Dra. Mercedes del Río Merino

Subdirección de Investigación, Doctorado y Postgrado

2018

Resumen

El sector de la Edificación en Europa y en España es responsable de gran parte de la contaminación atmosférica y de aproximadamente el 25 % - 30 % de los residuos de la industria en general (Comisión Europea, 2018).

Resolver esta situación preocupante es importante y por ello son numerosas las directivas europeas como la Directiva 2002/91/CE (2002) sobre la mejora de la eficiencia energética en edificios o la Directiva 2006/32/CE (2006) sobre la eficiencia del uso final de la energía y los servicios energéticos en Europa, que están tratando estos temas para conseguir los objetivos planteados en Europa 2020, de reducción de contaminantes y Residuos de Construcción y Demolición (RCD).

Por otra parte, en España en los últimos años, los agentes implicados en el proceso de la Edificación están incorporando a sus diseños y procedimientos, consideraciones de selección de materiales y/o soluciones constructivas que reduzcan el impacto ambiental de los edificios a lo largo de todo el ciclo de vida de ellos. Esto está mejorando la sostenibilidad del sector introduciendo en el mismo, aspectos de la economía circular.

Sin embargo, en Europa, se está trabajando en trascender el concepto de Sostenibilidad tal y como se entiende ahora, en construir “less bad” y se habla de Sostenibilidad Regenerativa, es decir, una Sostenibilidad que trata de mejorar el bienestar y la salud de las personas.

En este contexto, se plantea el principal objetivo de esta tesis: analizar la viabilidad de utilizar revestimientos de dióxido de titanio sobre materiales para fachadas y comprobar la hipótesis que afirma que con su uso se aprovecharía su capacidad fotocatalítica para reducir la contaminación atmosférica.

Para conseguir dicho objetivo se plantean tres objetivos específicos y un plan experimental en varias fases.

El primer objetivo se plantea tras una búsqueda bibliográfica y documental para seleccionar los materiales de construcción sobre los que se aplicará el revestimiento de dióxido de titanio.

Los materiales seleccionados han sido el titanio y la madera. En ambos casos, se han realizado muestras de dichos materiales compuestos.

Como método principal para el titanio se propone sintetizar una delgada capa de dióxido de titanio sobre su superficie (que sería el sustrato) mediante oxidación superficial. En cuanto a la madera se le añaden diferentes revestimientos de sol-gel de dióxido de titanio. Además, se han realizado estudios de sus propiedades, fundamentalmente de sus propiedades fotocatalíticas con ensayos de rodamina-B y de azul de metileno.

Por último, se plantean dos propuestas para mejorar el reciclado del titanio.

Las principales conclusiones de los resultados obtenidos son la obtención de una importante fotoactividad y capacidad de autolimpieza en las muestras de titanio y el descubrimiento de diferencias, tanto en el proceso de anodizado como en el comportamiento fotocatalítico, en función del cátodo usado. De igual modo, las muestras de madera obtienen una notable fotoactividad, lo que no había sido objeto de estudio previamente.

Resultado de la realización de esta tesis, se concluye sobre el interés que tienen estos revestimientos de dióxido de titanio para mejorar el bienestar y la salud de los individuos y se proponen varias futuras líneas de investigación.

Abstract

The Building sector in Europe and in Spain is responsible for a large part of the air pollution and for approximately 25 % - 30 % of all industry waste (European Commission, 2018).

It is important to solve this worrisome situation and, therefore, there are numerous European directives such as the Directive 2002/91/EC (2002) on the energy performance of buildings or the Directive 2006/32/EC (2006) on energy end-use efficiency and energy services in Europe, which are addressing these issues to achieve the aims set in Europe 2020, regarding the reduction of pollutants and Construction and Demolition Waste (CDW).

On the other hand, in the last years in Spain, agents which are involved in the building process have incorporated into their designs and procedures considerations of materials selection and/or constructive solutions that can reduce the environmental impact of the buildings during their whole life-cycle. These facts are improving the sustainability of the sector and include issues of the Circular economy.

However, in Europe, work is being done on transcending the concept of Sustainability as it is now understood, so that they talk about "less bad" building and about Regenerative Sustainability, a Sustainability that seeks to improve the wellbeing and health of people.

In this context, the main aim of this thesis consists on the analysis of the feasibility of using titanium dioxide coatings on façade materials and the verification of the hypothesis that states that its use would reduce the atmospheric pollution taking advantage of its photocatalytic property.

In order to achieve this main aim, three specific aims and an experimental plan in several phases are proposed.

The first aim is proposed after having carried out a literature research in order to select the construction materials on which the titanium dioxide coating could be added.

The selected materials have been titanium and wood. In both cases, samples of these coated materials have been prepared.

It has been proposed as the main method that on the surface of the metal of titanium (substrate) there would be a thin layer of titanium dioxide synthesized by surface oxidation. Regarding wood, some titanium dioxide sol-gel coatings have been prepared. Moreover, other properties of these materials are studied, mainly their photocatalytic properties with rhodamine-B and methylene blue tests.

Finally, two ideas are proposed to improve the recycling of titanium.

The main conclusions are the obtaining of an important photoactivity and self-cleaning capacity with the titanium samples and, moreover, that significant differences were found in the anodization process and in the obtained photocatalytic behaviour of the samples depending on the used cathode. Similarly, the wood samples obtain a remarkable photoactivity, which had not been previously studied.

As a result of the development of this thesis, it can be concluded that these coatings of titanium dioxide are of great interest to improve the wellbeing and health of individuals, and some future research lines have been proposed.

Índice general

RESUMEN	I
ABSTRACT.....	III
ÍNDICE GENERAL.....	V
1 INTRODUCCIÓN Y MARCO TEÓRICO.....	1
1.1 CONTEXTUALIZACIÓN.....	1
1.2 ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS TEÓRICOS SOBRE LA SOSTENIBILIDAD	4
1.2.1 Sostenibilidad en la Construcción	4
1.2.2 Calidad del aire	6
1.2.3 Contaminación.....	8
1.3 ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS TEÓRICOS SOBRE EL TITANIO.....	11
1.3.1 El titanio	11
1.3.2 Aleaciones de titanio.....	13
1.3.3 Métodos de producción de titanio.....	18
1.3.3.1 Proceso de Kroll	18
1.3.3.2 Proceso de FFC Cambridge.....	20
1.3.3.3 Otros métodos de producción de titanio.....	22
1.3.4 Anodizado y oxidación	26
1.3.5 El uso del titanio en construcción de fachadas.....	29
1.3.6 Reciclado del titanio.....	34
1.3.7 El titanio y el medio ambiente	36
1.4 ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS TEÓRICOS SOBRE EL TiO_2	38
1.4.1 Dióxido de titanio	38
1.4.2 Catálisis.....	41
1.4.3 Fotocatálisis.....	43
1.4.4 Dióxido de titanio y fotocatálisis	44
1.4.5 Métodos para el uso de dióxido de titanio en o sobre sustratos.....	48
1.4.6 Uso del dióxido de titanio en revestimientos y fachadas	51
1.5 CONSIDERACIONES SOBRE LA INTRODUCCIÓN Y EL MARCO TEÓRICO	53

2	ESTADO DE LA CUESTIÓN.....	55
2.1	PRODUCCIÓN DE TITANIO.....	55
2.2	RECICLADO DE TITANIO	58
2.3	VIABILIDAD DEL TITANIO COMO MATERIAL DE CONSTRUCCIÓN	59
2.3.1	Análisis de propiedades de las aleaciones de titanio	59
2.3.2	Contraste de propiedades con gráficas de CES	61
2.3.2.1	Punto de fusión elevado.....	62
2.3.2.2	Dureza elevada frente a densidad	62
2.3.2.3	Conductividad térmica reducida	64
2.4	DIÓXIDO DE TITANIO	65
2.4.1	Revestimientos	65
2.4.2	Toxicidad.....	67
2.4.3	Materiales con TiO₂	69
2.5	FOTOCATÁLISIS	76
2.5.1	Métodos de medición de la fotocatálisis	76
2.5.1.1	Ensayos con rodamina-B	77
2.5.1.2	Ensayos con azul de metileno.....	77
2.5.1.3	Ensayos con naranja de metilo	78
2.5.1.4	Ensayos con un reactor.....	79
2.5.1.5	Ensayos “in situ”	80
2.5.1.6	Otros métodos	80
2.5.2	Normativa	80
2.6	CONSIDERACIONES SOBRE EL ESTADO DE LA CUESTIÓN	81
3	JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	85
3.1	JUSTIFICACIÓN	85
3.2	OBJETIVOS	86
3.2.1	Objetivo principal	86
3.2.2	Objetivos específicos.....	86
3.2.2.1	Síntesis o recubrimiento de TiO ₂ en chapa de titanio	86
3.2.2.2	Estudio de revestimientos de TiO ₂ en otros materiales (madera).....	86
3.2.2.3	Estudio del reciclado del titanio.....	86
4	MÉTODOS, RESULTADOS Y DISCUSIÓN	88
4.1	SÍNTESIS O RECUBRIMIENTO DE TiO ₂ EN CHAPA DE TITANIO	88
4.1.1	Estudio preliminar de síntesis o recubrimiento de TiO₂ en titanio	89
4.1.2	Experimentación inicial de síntesis de TiO₂ en titanio por oxidación	91
4.1.2.1	Preparación de muestras	92
4.1.2.2	Elección del electrolito.....	94
4.1.2.3	Elección del cátodo y de la fuente de alimentación	96
4.1.2.4	Elección del voltaje.....	98
4.1.3	Experimentación final de síntesis de TiO₂ en titanio por oxidación	101
4.1.3.1	Análisis de la experimentación final de TiO ₂ en titanio por oxidación.....	103

4.1.4	Otras propuestas de métodos de recubrimiento de TiO ₂ en titanio	105
4.1.5	Caracterización experimental inicial del TiO ₂ soportado en titanio.....	107
4.1.5.1	Difracción de rayos X	107
4.1.5.2	Microscopía electrónica.....	111
4.1.6	Caracterización experimental final del TiO ₂ soportado en titanio.....	130
4.1.7	Experimentación del comportamiento fotocatalítico del titanio más TiO ₂	137
4.1.7.1	Método de la rodamina-B	137
4.1.7.2	Método del azul de metileno (AM).....	139
4.1.7.3	Fase 1.....	141
4.1.7.4	Fase 2.....	142
4.1.8	Estudio de otras propiedades del titanio con revestimiento de TiO ₂	150
4.1.8.1	Densidad	152
4.1.8.2	Colorimetría	154
4.1.8.3	Dureza	160
4.1.8.4	Absorción.....	163
4.1.8.5	Ángulo de contacto.....	163
4.1.9	Consideraciones parciales sobre la síntesis de TiO ₂ en titanio.....	167
4.2	REVESTIMIENTOS DE TiO ₂ PARA FACHADAS DE OTROS MATERIALES	170
4.2.1	Materiales que contienen TiO ₂	170
4.2.2	Selección de materiales a los que añadir TiO ₂	171
4.2.3	Experimentación de revestimiento de TiO ₂ en madera	173
4.2.4	Experimentación del comportamiento fotocatalítico de la madera tratada ..	175
4.2.5	Consideraciones parciales sobre la aplicación de TiO ₂ en otros materiales	184
4.3	ESTUDIO TEÓRICO DEL RECICLADO DEL TITANIO.....	185
4.3.1	Análisis de los procesos para el reciclaje del titanio	185
4.3.2	Nuevas propuestas para el reciclaje del titanio	185
4.3.3	Consideraciones parciales sobre el reciclado del titanio	187
5	CONCLUSIONES/CONCLUSIONS	188
6	FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN	196
7	INDICIOS DE CALIDAD.....	200
	BIBLIOGRAFÍA	201
	LISTA DE FIGURAS.....	237
	LISTA DE TABLAS	242
	ACRÓNIMOS, SIGLAS Y ABREVIATURAS.....	244
	AGRADECIMIENTOS.....	245

1 INTRODUCCIÓN Y MARCO TEÓRICO

En este capítulo se realiza una introducción en la que se incluye una exposición del contexto y de la situación en la que surge el objeto de estudio principal de esta tesis. Para llegar a conocer más a fondo el tema en cuestión y los antecedentes de este, se realiza una investigación de recursos procedentes de fuentes primarias, secundarias y terciarias, tanto en papel (recortes de noticias de periódicos, libros, revistas, etc.) como fuentes electrónicas (vídeos, etc.) o en línea (bases de datos académicos, artículos de revistas científicas, tesis u otros). Con esta introducción, además, se facilita la comprensión de los fundamentos teóricos necesarios para la lectura de la tesis. Los tres temas o partes principales en que se divide esta son:

- La sostenibilidad (en la construcción, calidad del aire y contaminación)
- El titanio
- El dióxido de titanio

1.1 CONTEXTUALIZACIÓN

La idea inicial para el tema de esta tesis surge de una tesina Fin de Máster realizada por la autora de esta tesis dentro del programa del “Master International Facade Design and Construction” en la universidad Hochschule Ostwestfalen-Lippe situada en Detmold, Alemania.

La tesina trataba de resolver la problemática de la utilización del aluminio en los muros de fachadas ligeras de montantes y travesaños, también llamadas de muro cortina, pues su coeficiente de conductividad térmica tiene un valor alto y genera muchas pérdidas energéticas por transmisión de calor. Estas pérdidas aumentan en climas fríos, por lo que los muros cortina han de adecuarse a las nuevas normativas de edificación.

Los requisitos de normas alemanas como la EnEV 2009 (2009) para el aislamiento térmico de la envolvente de un edificio son muy estrictos y lo serán aún más, debido a que se pretende conseguir una reducción de los gastos de

energía fomentando así una reducción de la producción de sustancias contaminantes para el aire y evitar el agotamiento de las fuentes de energía primarias (Horizonte 2020). En Alemania, la normativa EnEV de 2009 de regulación del ahorro energético, propone como límite $U_{cw} = 1,4 \text{ W/m}^2\text{K}$ (el límite de valor U para muros cortina) y el U_f (transmitancia del marco en una ventana o un muro cortina) tiene que ser $1,4 \text{ W/m}^2\text{K}$ o menos (EnEV, 2009). Sin embargo, en la normativa similar de 2015 el límite se estimaba en $0,71 \text{ W/m}^2\text{K}$ y, por lo tanto, era preciso diseñar nuevos sistemas constructivos con nuevos materiales (EnEV, 2015).

Esta tesina fue una propuesta de la empresa de ventanas, fachadas y sistemas de captación de energía solar Schüco (Schüco International KG 1951) cuya sede principal se encuentra en Bielefeld, Alemania. El U_f mínimo que habían conseguido para sus perfiles en 2007 era de $0,7 \text{ W/m}^2\text{K}$, lo que significaba que sólo estarían fabricando fachadas dentro de los límites permitidos hasta el 2015, pero se preveía que la EnEV alemana bajaría este límite en menos de 10 años. Por eso, necesitaban buscar otro material distinto del aluminio, para tener un margen que les permitiese que en los próximos años estuviesen holgadamente por debajo de los límites.

Para ello, se propuso como objetivo del trabajo realizar una búsqueda de nuevos materiales que pudiesen sustituir al aluminio para la misma función, pero con unas prestaciones de aislamiento térmico más convenientes.

La conclusión principal del trabajo fue que no existían muchos materiales que combinaran todos los requisitos deseados o necesarios para la sustitución. Por esta razón, se llevó a cabo una segunda investigación donde se estudió la posibilidad o viabilidad de que los materiales que tenían algunas restricciones o que no cumplían alguno de los requisitos pudiesen ser el material elegido y posteriormente minimizar los inconvenientes.

Estos materiales fueron: titanio o aleaciones de titanio; un nanocomposite de polímero y fibra de vidrio (GFRC) y composites de matriz cerámica o CMC (Ceramic Matrix Composite).

A partir de esa investigación surgió la idea de centrarse en el estudio de las posibilidades del titanio como material para muros cortina, focalizándose en analizar la posibilidad de reducir el precio del titanio y su impacto ecológico buscando un nuevo proceso de extracción, así como en mejorar sus prestaciones. Dicha idea se desarrolla en otra tesina anterior a esta tesis y la conclusión fue que la utilización de titanio en la fabricación de muros cortinas era viable mecánica y térmicamente, pues funcionaba mejor que el aluminio. Además, una futura línea de investigación que se propuso en esta última tesina fue estudiar el revestimiento del titanio con dióxido de titanio para aprovechar su función fotocatalítica, pudiéndose así reducir la contaminación y su Impacto Ambiental.

Esta tesis pretende continuar dicho trabajo de investigación centrándose precisa y principalmente en esta última futura línea de investigación y en el comportamiento fotocatalítico de este nuevo revestimiento.

Del mismo modo, se realiza el estudio colorimétrico de las capas de dióxido de titanio obtenidos sobre el titanio y el estudio de otras propiedades generales como la densidad, mecánicas como la dureza, higrotérmicas como la absorción o de autolimpieza con el ángulo de contacto.

A esta línea de investigación se une finalmente el estudio de la introducción de TiO_2 sobre otros materiales usados para el revestimiento de algunas partes opacas del muro cortina o de otro tipo de fachadas y también de su comportamiento fotocatalítico.

Por último, se analiza también el reciclado del titanio como material constructivo y se pretende buscar nuevas funciones o propuestas de mejora del mismo.

1.2 ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS TEÓRICOS SOBRE LA SOSTENIBILIDAD

En este apartado se realiza un resumen sobre la sostenibilidad centrándose en tres puntos a tratar: Sostenibilidad en la Construcción, calidad del aire y contaminación.

1.2.1 Sostenibilidad en la Construcción

La sostenibilidad en la construcción es un concepto amplio y complicado de definir y evaluar. Con la sostenibilidad se trata de conseguir un Desarrollo Sostenible, teniendo en cuenta los aspectos medioambientales, sociales y económicos. El impacto de la edificación en el medio ambiente es muy importante (residuos, consumo de agua, de recursos materiales o energéticos, emisiones de gases de efecto invernadero, ocupación del terreno, etc.), por lo que se intenta compensar este impacto negativo con materiales, procesos o sistemas constructivos eficientes que lo reduzcan. Al igual que el reciclaje al final de la vida de los materiales puede reducir el impacto total en el análisis de su ciclo de vida, también se puede pensar, no solo en reducir el impacto de los edificios (como máximo edificios pasivos), sino en aumentar la contribución para reducir gases de efecto invernadero de forma activa y, así, disminuir o compensar ese impacto.

Existen actualmente directivas y códigos técnicos que sirven para mejorar la Sostenibilidad en la Construcción. Entre estas: la Directiva 2002/91/CE (2002) sobre la mejora de la eficiencia energética en edificios o la Directiva 2006/32/CE (2006) sobre la eficiencia del uso final de la energía y los servicios energéticos en Europa, y en España, el RD 314/2006 (2006) con el Código Técnico de la Edificación (2006) o el RD 235/2013 relativo a la calificación energética de edificios (2013). Por otra parte, existen sistemas de certificación voluntaria como LEED, BREEAM o Pasivhaus y organismos como la fundación de Holcim que definen los cinco siguientes criterios: Innovación y Transferibilidad; Normas Éticas y Equidad Social; Calidad Ecológica y Conservación de la Energía; Viabilidad Económica y Compatibilidad y por

último, Integración e Impacto Estético. Sin embargo, ninguno habla de regeneración o materiales que mejoren el medio ambiente y, consecuentemente, la salud de las personas.

Dentro del concepto de Construcción Sostenible se engloban los materiales de construcción sostenibles. Para estudiar el impacto que tienen los materiales se hace uso de herramientas como el Análisis del Ciclo de Vida (ACV). Cada vez que se implementan o se crean nuevos materiales, es conveniente realizar este análisis para conocer su viabilidad medioambiental, económica y social. El ACV puede tener en cuenta todas las fases de la vida de un producto: extracción y preparación de la materia prima, transformación, transporte, puesta en obra, uso y mantenimiento y reutilización o reciclado. En este caso podría ser interesante incluir aspectos como el uso de materiales fotocatalíticos.

Por otra parte, hay que tener en cuenta los materiales ecológicos, que por alguna característica propia constituyen un aspecto positivo para la ecología. Son naturales y no necesitan procesado, son de la región y no necesitan transporte, son reciclados o reutilizados y/o no consumen nuevos recursos, etc.

De igual modo, también pueden ser analizados los edificios o proyectos. Haapio y Viitaniemi (2008) hacen una comparativa de las diferentes herramientas usadas (un total de 17) y solo 6 toman en consideración: las seis fases siguientes: producción, construcción, uso y operación, mantenimiento, demolición y desecho. Los resultados de estas herramientas pueden ser gráficas, tablas, grados, certificados o informes, pero lo realmente importante es saber cómo usar estos resultados para realizar la toma de decisiones. Además, estas herramientas han de ser actualizadas, puesto que un edificio que ahora es muy eficiente, puede ser poco eficiente en unos años (Haapio y Viitaniemi, 2008). Ding (2008) reconoce en su estudio que los métodos de análisis están limitados (no se consideran todos los efectos medioambientales en una única herramienta) y esto reduce su efectividad. Por otra parte, sus sistemas de ponderación son, además, poco flexibles, complejos y carecen de algunas consideraciones. Por lo tanto, es necesario acercarse a un modelo multidimensional mucho más sofisticado, que simplifique la cuantificación del Desarrollo Sostenible y ayude a la toma de decisiones a la hora de realizar un

proyecto de construcción (Ding, 2008). También Ortiz et al. (2009), apuntan que algunos de los problemas son que los análisis se realizan sobre partes de la vida del edificio, pero no sobre la vida completa y que aún no se aplican en países en desarrollo (Ortiz et al., 2009).

En estos momentos, en Europa, a través de proyectos de investigación como el proyecto COST-RESTORE, se está produciendo un cambio en el paradigma de la Sostenibilidad. Ya no es suficiente trabajar en el ámbito de la Edificación con criterios de sostenibilidad, sino que hay que superar las soluciones de tipo “less bad”, para dar respuestas que consideren aspectos que tienen que ver con el bienestar y la salud de las personas. A este nuevo concepto de sostenibilidad se le denomina Sostenibilidad regenerativa.

1.2.2 Calidad del aire

El inicio de la legislación sobre calidad del aire en España comienza con la Ley 38/1972 (1972) de protección del Ambiente Atmosférico. Pero con la entrada de España en la Unión Europea se adopta la Directiva 80/779/CEE. En esta, se fijan valores límite y de referencia con el fin de proteger la salud humana y el medio ambiente. La última directiva fue modificada con la Directiva 89/427/CEE¹¹, que cambiaba la forma de determinación de las partículas (gravimetría frente a humo normalizado). Más tarde, aparecen las Directivas 96/62/CE, 1999/30/CE y 2000/69/CE. También surgen, en relación con la calidad del aire, las Directivas 92/72/CEE y 2002/3/CE sobre ozono (Fernández, 2002). En el año 2012, la normativa de referencia es la Directiva 2008/50/CE y en España, la Ley 34/2007, y a partir de esta, el Real Decreto 102/2011 relativo a la mejora de la calidad del aire con valores de referencia de los contaminantes atmosféricos, actualizado con el Real Decreto 39/2017 (Faraldos et al., 2012).

Según la Estrategia Española de calidad del aire (2012), la contaminación sigue siendo un riesgo para la salud de los ciudadanos. Ha habido, sin embargo, reducción en algunos contaminantes como el dióxido de azufre, pero aún existen concentraciones elevadas de dióxido de nitrógeno, hidrocarburos, aceites no quemados y partículas en suspensión u ozono en algunas épocas.

Sobre todo, se alcanzan los límites en las zonas urbanas y los contaminantes más preocupantes son el NO₂ y las partículas PM₁₀.

Los objetivos del cuerpo legislativo en Europa son:

- Definir y establecer objetivos de calidad contra los efectos nocivos.
- Evaluar la calidad del aire.
- Informar al público y disponer de información adecuada.
- Mantener la buena calidad del aire y mejorarla.

El grupo de “Ecologistas en acción” realiza un estudio y un informe en 2013, en el cual se tiene en cuenta prácticamente toda la población y territorio españoles. Según el informe, un tercio de la población respira aire contaminado, basándose en los valores de la directiva 2008/50/CE y del Real Decreto 102/2011, pero además, basándose en los datos de la OMS, se llega a un 95,2 % y, teniendo en cuenta solo el NO₂, un 21% de la población (sobre todo en Madrid, Barcelona, Granada, Murcia y Valencia). A pesar de esto, se observa una ligera reducción de los niveles de contaminación gracias a la reducción del tráfico, del consumo de combustibles y de la actividad industrial por la crisis, a las mejoras en la eficiencia de los vehículos y a la generación eléctrica con energías renovables. Quizá el ozono es el problema mayor en el Estado español, cuyos precursores son los óxidos de nitrógeno. Es obligatorio, por la normativa, realizar Planes de Mejora de la Calidad del Aire y planes de Acción. En ellos, se proponen ideas como desincentivar el uso del coche (menos velocidad, controlar las emisiones con las ITV, menos aparcamientos, menos accesos,...), promover el uso de automóviles eléctricos o híbridos y, a su vez, fomentar la movilidad sostenible (caminar, pedalear, mejorar el transporte público,...), reducir el consumo energético y el de productos o realizar campañas de sensibilización.

Tampoco podemos olvidarnos de la calidad del aire en interiores, que puede mejorar ventilando e induciendo al intercambio de aire con el exterior, usando purificadores de aire, controlando las fuentes de polución o usando la oxidación

fotocatalítica heterogénea. Esta depende, sobre todo, de la luz ultravioleta y del área del reactor (Zhao y Yang, 2003).

El informe “Air quality in Europe” de 2017 destaca que se ha propuesto un paquete de leyes sobre la calidad del aire que incrementan aún más los límites para poder llegar a los objetivos del TSAP (Estrategia Temática sobre la Contaminación del Aire) del 2020 para la protección de la salud humana, la eutrofización y la acidificación (EEA, 2017).

1.2.3 Contaminación

En España en 2011 casi todas las regiones superaban los límites recomendados de ozono, PM₁₀, NO₂ o SO₂. Gran parte (30-40 % de PM y 80 % del NO₂) de esta contaminación proviene de las emisiones vehiculares (Prats, 2012a), pero también existen otras causas y otras fuentes.

Se difunden muchas noticias sobre la contaminación (Figura 1), sobre sus efectos y sobre ideas para intentar reducirla. En 2012 se publica la noticia titulada “El Gobierno penalizará los coches diésel por contaminar más” (Prats, 2012). Los vehículos diésel, pese a ser más eficientes y generar menos CO₂, emiten más micro-partículas (que provocan alteraciones respiratorias, cardio y/o cerebrovasculares) y NO₂ que los de gasolina. También se ha manifestado que la contaminación predispone incluso a la obesidad, además de a procesos oncológicos (Prats, 2012b).

En 2013 se publica que, según la OMS, el 90 % de la población respira aire dañino en Europa (Sevillano, 2013) y en 2014, que se mueren siete millones (un octavo del total) de personas al año en el mundo a causa de la contaminación. Se considera, además, que es el principal cancerígeno (Sevillano, 2013).

En este apartado se muestra una tabla con los principales contaminantes y/o toxinas y algunas otras sustancias nocivas detallándolos y explicándolos brevemente (Tabla 1).

ZONAS CON EL AIRE MENOS SALUDABLE

En 2011. Regiones que superaron el límite recomendado, por tipo de contaminante*.

Ozono (O₃)
 Partículas (PM 10)
 Dióxido de nitrógeno (NO₂)
 Dióxido de azufre (SO₂)

*Si una sola estación supera el valor legal, se considera que toda la zona incumple, aunque existan otras estaciones en la misma zona que cumplan los requisitos legalmente establecidos.

POBLACIÓN CENSADA EN ZONAS CON INCUMPLIMIENTOS

Ozono	<div style="width: 100%; height: 10px; background-color: #333333;"></div>	22.601.892
Dióxido de nitrógeno	<div style="width: 53%; height: 10px; background-color: #333333;"></div>	12.007.477
Partículas	<div style="width: 31%; height: 10px; background-color: #333333;"></div>	7.218.639
Dióxido de azufre	<div style="width: 2%; height: 10px; background-color: #333333;"></div>	580.289

Figura 1. Gráfica con las regiones de España y su contaminación (adaptada de Blog Huesca Medioambiental, 2013)

Otra de las medidas propuestas para reducir la contaminación y todos estos productos es la del uso de productos fotocatalíticos en elementos constructivos que en su mayor parte usan dióxido de titanio (Faraldos et al, 2012).

Tabla 1. Tabla con los principales contaminantes y/o toxinas y algunas otras sustancias nocivas

Contaminante	Observaciones
Dióxido de azufre	Se forma por usar combustibles fósiles que contienen azufre (carbón, fuelóleo...) para calefacción, centrales térmicas, refinerías de petróleo, etc. Causa enfermedades pulmonares y cardiovasculares y contribuye a la lluvia ácida (EEA, 2014). Ha disminuido sustancialmente desde 2003 (EEA, 2017).
Dióxido de nitrógeno	Es un gas reactivo que se forma de la oxidación del NO, provocada por los automóviles y la industria. El NO ₂ produce ozono troposférico y PM _{2,5} (las más dañinas para la salud). Produce problemas para el pulmón y agudiza el asma (Ecologistas en acción, 2013). También afecta a la sangre, hígado y bazo. Además, contribuye a la lluvia ácida y la eutrofización del suelo y agua (EEA, 2014).
Partículas finas, como los hollines y partículas en suspensión (PM _{2,5} y PM ₁₀)	Son una mezcla de partículas aerosoles y pueden formarse de emisiones de SO ₂ , NO _x , NH ₃ y VOCs sin metano. Pero también provienen de fuentes naturales como la sal del mar, el desierto o del polvo. Afectan al pulmón, al corazón, al sistema nervioso y reproductivo y pueden producir cáncer. Pueden actuar como gases de efecto invernadero, alterar el clima y a las propiedades de albedo de la nieve (EEA, 2014).
Metales pesados o metaloides (Arsénico, Plomo, Cadmio, Mercurio y Níquel)	Las emisiones de arsénico surgen de combustión o de fundición de metal y también se encuentran en pesticidas (pero esto ya está muy restringido). El cadmio y el plomo aparecen en la producción de cemento, acero, hierro y metales no ferrosos, combustión de fósiles o incineración de residuos. El mercurio surge de la combustión de carbón y otros, producción de metal (entre otros oro), eliminación de residuos o cremación. El níquel se forma por la combustión de petróleo, carbón, de residuos, en la fabricación de acero y en la galvanoplastia (EEA, 2017). Todos estos son tóxicos.
Ozono	Se forma a partir de una cadena de reacciones cuyos precursores son los NO _x y los VOCs. Produce problemas respiratorios, agrava el asma y otros. El ozono es un gas de efecto invernadero y contribuye en gran medida al calentamiento global (EEA, 2014). El metano y el monóxido de carbono también contribuyen a la formación de ozono a escala continental.
Monóxido de carbono	Se emite por la combustión incompleta, por el transporte (aunque mucho menos desde la implantación de los catalizadores) y la industria. Produce enfermedades del corazón, daños en el sistema nervioso, fatiga, mareos y dolor de cabeza (EEA, 2014).
BTEX	Son VOC (Tolueno, Benceno, Etilbenceno y Xileno) que se encuentran en los derivados del petróleo. El tolueno y el benceno y sus oxidaciones fotocatalíticas son estudiados en Zhang et al., 2007 por su toxicidad. El benceno es un hidrocarburo aromático muy peligroso para la salud, que puede producir la muerte si se respiran niveles muy altos. Además, es considerado como cancerígeno por el Departamento de Salud y Servicios sociales de los Estados Unidos. El tolueno también es un hidrocarburo aromático tóxico, pero menos que el benceno, de hecho, se considera que el potencial cancerígeno es muy bajo. El etilbenceno y los xilenos también son menos tóxicos que el benceno.
Metano	Surge de los sectores de la agricultura y los residuos y de las minas de gas y carbón. Es un gas de efecto invernadero (EEA, 2014).
Hidrocarburos policíclicos aromáticos	Por ejemplo el benzopireno, que se origina de la combustión incompleta de calefacción casera, madera o carbón, de la incineración de residuos, de la producción de acero o coque y del tráfico rodado.
Formaldehído	El gas formaldehído es una de las mayores causas de la polución en interiores. Es causante del llamado síndrome del edificio enfermo. Es un irritante que produce alergias, dolores de cabeza, de garganta, fatiga mental y también es cancerígeno (Noguchi et al., 1998).
Amoniaco	Procede del sector de la agricultura en gran medida. Produce tos e irrita los ojos, la piel, la garganta y los pulmones. Contribuye a la lluvia ácida y la eutrofización (EEA, 2014).
Otros compuestos orgánicos volátiles sin metano	Aparecen de la aplicación de pinturas, transportes, limpiado en seco y uso de disolventes. También son emitidos por la vegetación. Causan ozono y algunos son dañinos para la salud humana.
Disolventes halogenados	Se trata de cloruro de metileno, fenol, cloroformo, bromoformo, etc. Son tóxicos, irritantes y/o cancerígenos. El fenol como contaminante puede ser tratado con dióxido de titanio (Cabello, 2000).
Bisfenol	Fue catalogado como disruptor endocrino. También puede ser degradado por fotocatalisis con TiO ₂ (Gómez y Sarria, 2009).
E. coli	Bacteria considerada como una toxina, que puede ser eliminada por fotocatalisis con TiO ₂ (Fujishima et al., 2000) y (Sunada, et al., 1998).

1.3 ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS TEÓRICOS SOBRE EL TITANIO

Este apartado expone conceptos fundamentales sobre el titanio y sus aleaciones, su producción, su anodizado, su reciclaje o su relación con el medio ambiente.

1.3.1 El titanio

El titanio es un metal abundante en la Tierra, pero también se ha detectado en polvo interestelar, en las estrellas y en meteoritos (Giner, 2011). Se trata de un elemento de transición de la tabla periódica y su número atómico es 22 (Paredes, 2010). Fue descubierto por el sacerdote, mineralogista y químico William Gregor en 1791 mientras examinaba arenas en su río local. Aisló entonces la arena negra (conocida ahora como ilmenita), extrajo el hierro con un imán y la trató con ácido clorhídrico, obteniendo un óxido impuro de un nuevo elemento, que nombró “mechanite” en honor al valle donde lo encontró. En 1795 M.H. Klaproth encontró el mismo elemento en el rutilo. Este lo nombró titanio puesto que los titanos de la mitología griega fueron aprisionados en la corteza terrestre por su padre que los odiaba, y de modo análogo, el titanio también está aprisionado y es difícil de extraer. Más de 100 años después, en 1910, M.A. Hunter aisló el metal calentando tetracloruro de titanio con sodio. En 1932 Justin Kroll lo combinó con Calcio para obtener el titanio y un poco más tarde con Magnesio, lo que aún se ha estado usando hasta ahora para comercializarlo. Por otra parte, se clasifica como un metal no ferrítico y ligero. Tiene una resistencia específica alta y excelente a la corrosión (Leyens y Peters, 2003). Solo le superan los plásticos reforzados con fibra de carbono a temperaturas menores de 300 °C. Sin embargo, a temperaturas más elevadas las aplicaciones del titanio se ven restringidas por su comportamiento a la oxidación.

No se puede utilizar una forja normal para fundir titanio, puesto que la temperatura de fusión, que es de unos 1600 °C, es mayor que la de combustión, que es de alrededor de 1200 °C dependiendo de la concentración de oxígeno. Por lo tanto, para fundirlo se necesitan cámaras de vacío o

atmósferas de gases inertes y esto también encarece su producción. Consecuentemente, no se puede soldar en presencia de oxígeno, por lo que se hace en atmósfera de argón y requiere una alta capacitación a nivel industrial. También es paramagnético.

El titanio puede cristalizar en varias estructuras distintas y estas son estables dentro de un rango de temperatura, es decir que se transforma alotrópicamente. El titanio puro cristaliza a baja temperatura en una forma de empaquetamiento hexagonal compacto (HC) y es llamado alfa (α) y a temperaturas superiores (mayores de la temperatura de tránsito de $882 \pm 2^\circ\text{C}$) se convierte en una estructura cúbica centrada y se llama beta (β) (Figura 2). De estas estructuras dependen muchas propiedades del titanio: la difusión, la deformación plástica y, por ejemplo, el titanio α tiene un comportamiento mecánico anisótropo (Leyens y Peters, 2003).

Figura 2. Estructuras del titanio alfa (izquierda) y del titanio beta (derecha) (Leyens y Peters, 2003)

Uno de los procedimientos que se siguen para mejorar las propiedades de los materiales, y del titanio en particular, es la producción de aleaciones junto con otros metales o materiales, además de procesados o la producción de materiales composite a partir de estos. Los procesados permiten equilibrar las propiedades de los materiales y los composites adoptan una mezcla de las propiedades de los materiales mezclados, en muchas ocasiones se trata de añadir partículas o fibras para crear un composite de matriz metálica (CMM). Un composite potencial son las aleaciones de titanio reforzadas con fibra de carbono (Ibíd., 2003).

1.3.2 Aleaciones de titanio

Hay cuatro grupos de aleaciones de titanio: aleaciones alfa, aleaciones cercanas a alfa, aleaciones alfa-beta y aleaciones beta. Estas diferencias se basan en las diferentes fases del titanio. Las aleaciones alfa tienen una estructura con sistema cristalino hexagonal y las beta son de estructura cúbica al igual que el titanio puro. Las aleaciones alfa se prefieren para aplicaciones donde hay grandes temperaturas por su resistencia a la fluencia y también para aplicaciones criogénicas por su dureza a bajas temperaturas.

Existe un sistema de denominación con lógica para ser simplificado, que presenta las cantidades de los aditivos principales de la aleación. Por ejemplo, 'Ti-8Al-1Mo-1V ó Ti-8-1-1' contiene un 8 % de aluminio, 1 % de molibdeno y 1 % de vanadio y 'Ti-6Al-4V ó Ti-6-4' conlleva 6 % de aluminio y 4 % de vanadio.

Las aleaciones de titanio son caras, pues el proceso de reducción para su obtención necesita ser en el vacío para que no reaccione con otras partículas del aire. Además, son fuertes, ligeras y resistentes a la corrosión, por eso pueden ser implantados en el cuerpo humano para reparar huesos. Muy comúnmente las aleaciones se realizan con aluminio o con vanadio (Ti con 6 % Al 4 % V, o simplemente Ti-6-4) para darle al material la capacidad de ser forjado y trabajado. El 50 % de las aleaciones de titanio son de este tipo (Leyens y Peters, 2003). Las aleaciones de titanio tienen una ductilidad limitada. Las láminas no pueden ser fácilmente dobladas hasta un radio menor de 1,5 veces su espesor. Pueden ser soldadas pero con dificultad, pero se pueden unir fácilmente por difusión. Las aleaciones de titanio se usan mucho en diseño industrial. Las carcasas de móvil y de portátiles están hechas de titanio, pues los polímeros no son lo suficientemente estables y resistentes. La resistencia y la baja densidad del titanio lo hace, a pesar de su coste, una sustitución muy atractiva a muchas necesidades.

Generalmente las diferentes microestructuras de las aleaciones de titanio se generan por tratamientos termo-mecánicos (recocido, recristalizado, envejecimiento, etc.). Estos se realizan para cambiar algunas de sus propiedades como la dureza, la resistencia mecánica o la tenacidad (Ibíd., 2003).

A continuación, se relacionan las propiedades de las aleaciones de titanio según la base de datos de materiales CES de Cambridge (no hay garantía para los datos que están marcados con un asterisco, solo son estimaciones):

Composición

Ti + elementos de aleación, ej. Al, Zr, Mo, Si, Sn, Ni, Fe, V

Propiedades generales

Densidad	4,4e3	-	4,8e3	kg/m ³
Precio	* 40,6	-	44,7	EUR/kg

Este material puede ser fabricado en diferentes formatos o presentaciones: A granel o en láminas. Puede ser usado para sistemas constructivos, para estructuras, en interiores, para instalaciones o para revestimientos.

Propiedades mecánicas

Módulo de Young	90	-	120	GPa
Módulo cortante	32	-	51	GPa
Coeficiente de Poisson	0,35	-	0,37	
Límite elástico	250	-	1,25e3	MPa
Resistencia a tracción	300	-	1,63e3	MPa
Resistencia a compresión	130	-	1,4e3	MPa
Resistencia a flexión	* 250	-	1,25e3	MPa
Deformación	1	-	40	% fuerza
Dureza - Vickers	60	-	380	HV
Resistencia a la fatiga a 10 ⁷ ciclos	* 146	-	405	MPa
Resistencia a la fractura	14	-	120	MPa.m ^{0.5}

Propiedades térmicas y de combustión

¿Conductor térmico o aislante?	Conductor pobre			
Resistencia térmica	0,0833	-	0,2	m.°C/W
Coeficiente de expansión térmica	7,9	-	11	10 ⁻⁶ /°C
Calor específico	520	-	600	J/kg.°C
Punto de fusión	1,48e3	-	1,68e3	°C
Temperatura máxima de servicio	297	-	697	°C
Flamabilidad	No inflamable			
Emisividad	0,12			

Propiedades higrotérmicas

Absorción de agua	0	%
Permeabilidad al vapor de agua	0	kg/s.m.Pa
Permeabilidad al aire	0	kg/s.m.Pa
Resistencia a las heladas	Muy buena	

Propiedades eléctricas

¿Conductor o aislante eléctrico?	Buen conductor	
Resistencia eléctrica	41.7 - 202	μohm.cm

Propiedades ópticas

Color natural	Gris pardusco	
Transparencia	Opaco	
Transmisividad	0	%

Propiedades acústicas

Absorción acústica	Pobre	
Aislamiento acústico	Bueno	

Procesabilidad (escala 1 = impracticable a 5 = excelente)

Colado	3	
Formado	2 - 4	
Maquinabilidad	1 - 3	
Soldadura	4 - 5	

Producción primaria del material: energía y CO₂

Energía englobada en la producción primaria	600 - 740	MJ/kg
Huella de CO ₂ en la producción primaria	38 - 44	kg/kg

Procesado del material: energía

Energía colado	* 4,5 - 5,45	MJ/kg
Energía para la forja	* 3,77 - 4,56	MJ/kg
Energía para pulvimetalurgia	* 15 - 18,2	MJ/kg
Energía de vaporización	* 27,7 - 33,5	MJ/kg
Energía maquinaria convencional (por Wt)	* 10,7 - 12,9	MJ/kg
Energía maquinaria no convencional (por Wt)	* 51,9 - 62,8	MJ/kg

Procesado material: Huella CO₂

CO ₂ colado	* 0,27	-	0,327 kg/kg
CO ₂ forjado	* 0,301	-	0,365 kg/kg
CO ₂ pulvimetalurgia	* 1,2	-	1,45 kg/kg
CO ₂ Vaporización	* 2,21	-	2,68 kg/kg
Energía maquinaria convencional CO ₂ (por Wt)	* 0,856	-	1,04 kg/kg
Energía maquinaria no convencional CO ₂ (por Wt)*	4,15	-	5,02 kg/kg

En cuanto a la durabilidad, se expone en la lista de propiedades que el titanio es resistente de una forma excelente en la mayoría de los casos. No le afecta el gua (ni dulce ni salada), ni los ácidos débiles y frente a los ácidos fuertes su comportamiento es aceptable. En cuanto a los álcalis débiles también tiene un comportamiento excelente y con los fuertes es aceptable. También hablando de disolventes orgánicos o de la radiación UV (luz solar) su durabilidad ese excelente. Del mismo modo, no se ve afectado en absoluto por la atmósfera, aunque sea muy agresiva (como la industrial, la rural o la marina). Sin embargo, en cuanto a su resistencia al desgaste se considera que su uso es limitado, aunque esta cuestión depende también del tipo de aleación y revestimiento.

Los usos más comunes de las aleaciones del titanio en la actualidad son (Dietz, 2014):

- Hélices de las turbinas de avión o aplicaciones generales aeroespaciales.
- Ingeniería química.
- Intercambiadores de calor.
- Ingeniería bioquímica y médica.
- Tanques de misiles, etc.
- El uso del titanio soldado para perforaciones de petróleo se está incrementando también debido a su poco peso, su resistencia a su resistencia a la corrosión.
- El titanio aleado con vanadio se usa para la piel exterior de aviación, muros de fuego o tubos hidráulicos.

Otros usos son (Ibíd., 2014):

- Ejes de transmisión de hélices.
- Aparejos.
- Intercambiadores de calor de las plantas de desalinación.
- En la calefacción/refrigeración de acuarios de agua salada debido a su excelente resistencia al agua de mar.
- Para implantes de articulaciones y para equipamiento e instrumentos médicos y quirúrgicos debido a ser fisiológicamente inerte.
- Tubos y tanques en la fabricación de alimentos.
- Monturas de gafas duraderas tanto con aleaciones con memoria de forma como las que no.
- Equipamiento para excursionistas (linternas, utensilios para comer (Figura 3), etc.) por su baja densidad.
- También se usa para raquetas, palos de golf, bicicletas, ordenadores, etc.

Otras aplicaciones de las aleaciones de titanio que se pueden encontrar en el libro “Titanium and Titanium Alloys” (Leyens y Peters, 2003) son:

- Ingeniería industrial.
- Refinerías petroquímicas.
- Aplicaciones en el mar.
- Objetos usados en deportes como submarinismo, palos de billar o de béisbol.
- Cuchillos.
- Joyas.
- Moda.
- Instrumentos musicales.
- Industria óptica.
- Tecnología de la información.
- Seguridad, etc.

El titanio también se usa como adición en aleaciones de acero de tal modo que se reduce el tamaño del grano y también como desoxidante, y en acero inoxidable para reducir el contenido de carbono (Dietz, 2014).

Figura 3. Cubiertos de titanio

Por otra parte, existen aleaciones en las que el titanio es solamente la parte añadida como, por ejemplo, el Cu-4Ti (con contenido de titanio en peso entre 0,8 % y 4,6 %), que surgió a partir de la idea de la sustitución del Cu-Be, puesto que el berilio tiene carácter tóxico (Donoso y Criado, 2008).

Una aleación muy interesante con muchas aplicaciones es el TiAl (aluminato de titanio) (Leyens y Peters, 2003). Tiene una combinación de propiedades físicas y mecánicas únicas pudiendo significar un ahorro para motores de aviación en el futuro. Aún se está investigando sobre esto, pero las nuevas generaciones de aleaciones aparentarían menos inaccesibles para los diseñadores.

1.3.3 Métodos de producción de titanio

En la producción de titanio se usa fundamentalmente el proceso de Kroll, pero los métodos electrolíticos para la producción de titanio, que consisten en la reducción directa de TiO_2 , se muestran como alternativa prometedora (Mohanty et al., 2005).

1.3.3.1 Proceso de Kroll

El proceso de Kroll es el que se ha usado más comúnmente para extraer el titanio, a pesar de su alto coste económico (Esteban et al., 2011). El titanio elemental obtenido por este proceso es poroso y se denomina 'titanio esponja'

por su apariencia. Las etapas para la obtención de titanio mediante el proceso Kroll son las siguientes (Kroll, 1940):

1. Cloración del óxido para producir tetracloruro de titanio (TiCl_4)
2. Destilación del TiCl_4 para purificarlo
3. Reducción del TiCl_4 con Mg para producir titanio metálico
4. Purificación del titanio metálico en forma de esponja para eliminar los productos secundarios
5. Troceado de la esponja de titanio para reducir su tamaño

Este proceso (Figura 4) comienza con minerales como el rutilo (TiO_2), la anatasa (TiO_2), y la brookita (TiO_2). También se puede usar la ilmenita (FeTiO_3), pero en este caso, el hierro se debe extraer por electrofusión con carbono para obtener TiO_2 (Esteban et al., 2011).

1. La cloración se realiza en un lecho fluidizado a 1000 °C con coque (carbono) con la mena. Se introduce cloro por la parte inferior de la cama en forma gaseosa y se producen cloruros de metales, TiCl_4 y dióxido de carbono. Estas son las reacciones que ocurren:

2. Los productos obtenidos se llevan a la destilación fraccionada. El CO y el CO_2 y después el SiCl_4 o el SnCl_4 se eliminan por tener bajo punto de ebullición. El TiCl_4 , cuyo punto de ebullición es de 136 °C, una vez purificado, se almacena en atmósfera de gas inerte para evitar la oxidación.
3. El titanio esponja se obtiene de la reducción del tetracloruro de titanio con Mg en un reactor a 800-850 °C como muestra la fórmula (Esteban et al., 2011):

4. Posteriormente, se purifica el titanio metálico en forma de esponja para eliminar los productos secundarios como el MgCl_2 y esto suele ser mediante destilación en vacío entre 700-850 °C.
5. Y finalmente se trocea para ser conformada y fundida (Esteban et al., 2011).

Figura 4. Esquema sobre el proceso de Kroll para la producción de titanio (adaptado de Norgate et al., 2007)

El MgCl_2 se recicla electrolíticamente y la esponja de titanio se purifica por lixiviación con ácido clorhídrico diluido. Posteriormente, la esponja se funde en un horno con un crisol de cobre refrigerado, mediante un arco eléctrico de electrodo consumible en una atmósfera inerte. Este paso sería ya el último, pero en ocasiones se desea mejorar la pureza y homogeneidad del lingote por lo que se repetiría este (González, 2011).

La producción masiva de titanio con este proceso se ve imposibilitada por algunas limitaciones. El proceso es caro (pues se realiza por lotes), intensivo en mano de obra y bastante lento: solo se logran pocas toneladas al final del proceso. Por eso, se propone a partir de 1996 el proceso FFC-Cambridge.

1.3.3.2 Proceso de FFC Cambridge

Actualmente, existen varios proyectos de refinado del titanio además del proceso de Kroll. Uno de los más interesantes es el proceso de FFC Cambridge, uno de los métodos más estudiados para la extracción del titanio, pues se estima que es de los más económicos a causa de que comienza

directamente del óxido de titanio (se puede evitar el paso de convertir el óxido en cloruro como con el proceso de Kroll). El proceso consiste en la reducción electrolítica de un electrodo parcialmente sinterizado de TiO_2 en CaCl_2 fundido (Esteban et al., 2011).

Se inventó entre 1996 y 1997 por Derek J. Fray, Tom W. Farthing y George Z. Chen. De las siglas de sus apellidos procede su denominación.

Este método es electroquímico y consiste en lo siguiente:

Los óxidos son reducidos catódicamente para conseguir el titanio o aleaciones en sales en fase líquida. Normalmente el proceso se realiza a una temperatura entre 900 °C y 1100 °C, con un ánodo (normalmente carbono) y un cátodo (el óxido) y el electrolito es CaCl_2 (su punto de fusión es 762 °C según Mohandas y Fray en 2004, por lo que está fundido). El cátodo se polariza con un voltaje aplicado entre el cátodo y el ánodo. Entonces el óxido suelta iones de oxígeno en el CaCl_2 creándose CaO (González, 2011). Se produce entonces la reducción calcio-térmica de TiO_2 : Ca toma oxígeno del óxido y da lugar a Ti ($\text{TiO} + \text{Ca} \rightarrow \text{Ti} + \text{CaO}$). Además, los iones de oxígeno también se unen al ánodo creando CO y CO_2 .

Estas son las reacciones simplificadas del método (Mohandas y Fray, 2004):

Este método, aunque prometedor también tiene desventajas (Mohandas y Fray, 2004). En primer lugar, las condiciones del proceso deben ser muy cuidadas, puesto que el electrolito es sensible a la humedad y el metal es reactivo al oxígeno en ciertos casos o temperaturas (se realiza en una celda electrolítica estanca cubierta con gas argón). En segundo lugar, hay que purificar el óxido (rutilo, etc.) y la preparación del electrodo sólido a partir del polvo de TiO_2 añade un costo al proceso. En tercer lugar, es posible que el metal se oxide en contacto con el aire, incluso a temperatura ambiente y en ese caso es un reto evitar que este se contamine tras retirar la capa de electrolito helada que lo

puede proteger. En cuarto lugar, la eficiencia del proceso en el laboratorio es de aproximadamente el 50 %, por lo que no es suficiente para un proceso industrial viable. Por último, se producen gases contaminantes como el CO y CO₂, por lo que sería importante desarrollar ánodos inertes para evitar esto, aunque se incrementaría el voltaje necesario.

1.3.3.3 Otros métodos de producción de titanio

De forma similar al proceso de Kroll, también se puede reducir el TiCl₄ con sodio en vez de magnesio y entonces la esponja resultante es granular, lo que facilita la compactación (González, 2011). Este método se denomina proceso Hunter.

Otro método se basa en la purificación del titanio mediante descomposición con yodo, pero este se usa básicamente para la obtención de titanio que posea una pureza muy alta para investigación u otras funciones (González, 2011).

En 1996, paralelamente a la propuesta del FFC Cambridge, se patenta en Estados Unidos un método de bajo precio para la producción y refinado de titanio (Joseph, 1996). Consiste en tres pasos, aunque si solo dos de ellos son utilizados también se puede conseguir TiO₂ refinado.

1. Producción de la escoria de titanio: el mineral se mezcla en un baño exotérmico de aluminio y magnesio para reducir el mineral en TiO₂ y Fe. El hierro se deposita, se produce escoria de metal con 90 % de TiO₂ y se lleva a un horno al vacío.
2. Procesado en vacío: la escoria se funde con radiación de electrones o aceleración de plasma, para quitar las impurezas. El TiO₂ flota y se puede separar del resto de componentes.
3. Refinado y aleación del líquido: se vuelve a radiar con electrones o plasma y se separa el óxido para dar titanio y oxígeno libre. Si se quiere conseguir una aleación se añaden los elementos en el titanio líquido que más tarde será un lingote.

En 1997, Okabe y Waseda propusieron mejorar el proceso de Kroll usando una reacción mediada electrónicamente (EMR por sus siglas en inglés). La reacción

sería más rápida y se añaden iones multivalentes que actúan como una reserva de electrones en la sal fundida (Okabe y Waseda, 1997).

También se puede producir polvo de titanio con una reducción de un hidruro de metal (Froes, 1998). Si es a alta temperatura (1100 °C):

Si es a baja temperatura también se puede formar TiH_2 . La reducción del TiO_2 puede ser inducida por la técnica de mecanizado de aleaciones y sería más barato que a alta temperatura.

Los autores del proceso FFC presentaron en la revista NATURE, en setiembre del 2000, un método nuevo mejorado, puesto que la predicción de que el método electrolítico sustituiría al método de Kroll, no se cumplía. Por no conseguirse ese éxito esperado, aún se sigue investigando en la producción de titanio. Explican que se trata de un proceso electroquímico para la reducción directa del TiO_2 sólido, en el cual el oxígeno es ionizado, disuelto en la sal y descargado en el ánodo, dejando titanio puro en el cátodo. Además, apuntan que podría aplicarse para otros óxidos de metal (Chen et al., 2000). Una aclaración puede ser que la ionización del oxígeno ocurre a un potencial menor catódico que al que se deposita el calcio y así la reducción del titanio se puede obtener electroquímicamente antes que con una simple reacción química con calcio. Para comprobar esta ionización del oxígeno se realizaron varias pruebas. En primer lugar, se formaron incrustaciones de óxido (principalmente TiO_2) en titanio puro a 700-900 °C y se buscó el potencial de ionización del oxígeno con voltamperometría cíclica. Los experimentos realizados por Chen et al. (2000) confirmaron que es posible reducir TiO_2 en metal electroquímicamente en CaCl_2 fundido. Se obtienen partículas de titanio sinterizadas de aproximadamente 12 μm con una estructura parecida a la de la esponja de titanio del proceso de Kroll.

La reducción directa del dióxido de titanio usando un proceso electrolítico en CaCl_2 fundido similar al FFC Cambridge ha sido objeto de investigación de varios autores. Los beneficios del CaCl_2 son su no toxicidad, fácil disolución en agua y bajo coste. Además, fundido, tiene un alto poder reductor, puesto que

en fundido se convierte en un equilibrio de Ca^{2+} , Ca^+ , iones Cl^- y electrones libres; el calcio puro se precipita, pues el límite de solubilidad del ion Cl^+ se sobrepasa y su actividad se independiza (se une más tarde al oxígeno) (Ono y Suzuki, 2002).

La reducción del titanio se produce del siguiente modo en la propuesta de Ono y Suzuki (2002):

El CaO se convierte en Ca^+ , calcio líquido, y CO_2 por electrólisis a temperaturas por encima del punto de fusión del calcio. Se aplica un voltaje de 3.0 V (superior al voltaje de descomposición del CaO pero por debajo del de CaCl_2) entre el ánodo de carbono y el cátodo de hierro y se produce una reacción electrolítica del siguiente modo:

Los gránulos de titanio se recogen continuamente del fondo del recipiente o van cayendo a una cesta. La energía necesaria se reduce con respecto al proceso de Kroll, puesto que la reducción y la electrólisis se producen en el mismo lugar, entonces la energía liberada en la reducción exotérmica se usa como calor adicional para mantener la temperatura requerida.

Se considera como un nuevo concepto para producir esponja de titanio en el que la energía eléctrica teórica es aproximadamente la mitad (6,945 kWh/tonelada de Ti para el proceso de Kroll y 3,189 kWh/tonelada en este método) que para el proceso de Kroll (Ono y Suzuki, 2002). Este proceso, además, al contrario que el proceso de Kroll, es continuo y parte del dióxido de titanio en polvo, el cual se puede obtener fácilmente en muchas partes del mundo entero. El titanio desoxidado se deposita rápidamente, forma la esponja granular y se deposita en el fondo de la célula de producción. Por otra parte, usa un cátodo permanente y las partículas de TiO_2 no necesitan estar conectadas a un cable catódico (Ibíd., 2002).

En 1967, Oki y Inoue (1967) consiguieron titanio usando CaCl_2 fundido como electrolito, pero no se consiguió la pureza suficiente. Más tarde, Okabe y otros (Okabe et al., 1993) consiguieron reducir el nivel de oxígeno a 10 partes por millón (Ono y Suzuki, 2002). Sin embargo, en 2002 el proceso que parece tener más éxito ha sido el FFC, a pesar de su baja eficiencia actual (Ibíd., 2002).

En 2005, Park y otros propusieron mejorar el proceso FFC, al igual que en 1997 con el proceso de Kroll, usando una reacción mediada electrónicamente (EMR). Se consigue con esto reducir la cantidad de impurezas en el titanio obtenido y a la vez reducir el gasto de energía. Los resultados de su estudio mostraban que esta innovación hacía un gran papel en el proceso de reducción. La reducción se llevaba a cabo sin contacto con el reductor y se evitaba la contaminación que es un problema del proceso FFC. Además, el proceso de reducción y el de electrólisis pueden ocurrir independientemente, al contrario de con el FFC (Park et al., 2005).

Según Mohanty, los métodos electrolíticos con reducción directa del dióxido de titanio eran las alternativas más prometedoras (Mohanty et al., 2005).

En 2006 Takeda y Okade desarrollaron un método ultra-rápido y semicontinuo viable. Es un método parecido al proceso de Kroll, pero se usan subcloruros (TiO_2 y/o TiO_3). Se obtuvo titanio con pureza de 99,5. El exceso de magnesio se elimina eficientemente por drenaje y destilación en vacío (Takeda y Okabe, 2006).

Las nuevas tecnologías que producen el titanio en forma de polvo son las más prometedoras, ya que reducen el precio y diversifican la industria del titanio. Pueden usarse una mezcla de polvos elementales o polvos pre-aleados (Esteban et al., 2011).

Varias de las formas de mejorar la protección del titanio contra la oxidación son la formación de aleaciones, la pre-oxidación o formación de revestimientos (Leyens y Peters, 2003). El anodizado es una opción para el titanio y sus aleaciones tras su producción o durante esta.

1.3.4 Anodizado y oxidación

Al igual que otros metales como el aluminio, el titanio puede ser anodizado con diferentes fines. Dos de ellos son obtener una capa protectora o conseguir un acabado con diferentes tonalidades.

En 1972 se patentó un método para anodizar titanio (Kendall, 1972). En esta patente, el metal es el ánodo en un sistema electrolítico, el cátodo es carbono y el electrolito se compone de varios elementos: un silicato, un perborato y un hidróxido de metal alcali, sal de metal alcali de un ácido (etilendiaminotetraacético, dietilentriaminopentaacético o mezcla de estos dos) y agua. El titanio no puede estar en contacto con metales como el aluminio o el magnesio, puesto que su estructura se degradaría. Es necesario que haya un material que sea aislante eléctrico (pinturas, plásticos...) entre dos metales, pero a veces esto es caro y añade peso, por lo que una propuesta barata puede ser el anodizado.

Por otra parte, 20 años más tarde, se realiza un registro de invento (Smith, 1993), que proponía el anodizado con ácido crómico. La capa de óxido formada mejora la adherencia de adhesivos al metal y cuanto más porosa sea esta mejor. La presencia de un ion fluoruro mejora este aspecto, pero pueden ser peligrosos para el operario y para el medio ambiente. Por esta razón, se propone ácido crómico libre de iones fluoruros. En primer lugar, se limpia la superficie y luego se abrasa. Finalmente, se anodiza en la solución acuosa.

En 2001, se preparó una capa de nanotubos de óxido de titanio por anodizado. En este caso, el electrolito consistía en ácido fluorhídrico diluido en agua. El diámetro de los tubos obtenidos aumentaba con el voltaje aplicado (de 25 a 65 nm), sin embargo no su longitud. Además, tienen una barrera en la base y en la parte más alta están abiertos. Este tipo de estructura amplía la superficie en contacto con el aire, por lo que la fotocatalisis tendría un mayor rendimiento. Durante el anodizado la capa cambiaba de colores desde púrpura, azul, verde y finalmente rojo. Se aplicaron voltajes de 3, 5, 10 y 20 voltios y a partir de 40 voltios ya no se obtenía estructura de nanotubos. El tipo de solución también cambiaba las condiciones del anodizado. En un ejemplo donde se añade

trióxido de cromo, los voltajes debían de ser doblados para conseguir las mismas estructuras (Gong et al., 2001).

En el caso de Vera y Núñez (2008), se realiza el recubrimiento por oxidación térmica a 600 °C (a menos grados se producen óxidos con propiedades pobres y a más disminuye la adhesión del óxido al metal y aparecen fisuras) en aire y en atmósfera de O₂ electrolítico con potencial para aplicaciones biomédicas. Los colores obtenidos dependen del espesor, de la temperatura y del tiempo. También las fases obtenidas dependen del tiempo en ambas atmósferas. La morfología es, sin embargo, distinta. La atmósfera de oxígeno acelera la oxidación, pero esta no es tan uniforme (Vera y Núñez, 2008).

Otro de los fines por los que se anodiza el titanio y sus aleaciones es para realizar implantes biomédicos, consiguiendo que la capa de óxido crezca de manera controlada, sea más tenaz, homogénea, limpia y estable y para que de esta forma no se produzca corrosión ni liberación de iones metálicos en presencia de otros metales, pues esto podría ser tóxico y producir efectos adversos para la salud. También aumenta su dureza y su resistencia al desgaste. En el caso de Valenti et al. (2004), se realizó la anodización con este fin a diferentes voltajes para estudiar sus efectos, con un electrolito de sulfato amónico y magnésico, ortofosfato sódico y ácido sulfúrico, con la ayuda de un potenciostato (Valenti et al., 2004) y (Rodríguez et al., 2010).

Además, se usan ampliamente como electrolitos, ácidos como el sulfúrico o el fosfórico y se pueden obtener películas desde 25 a 30 µm y de hasta 100 µm con anodizado duro. Esta capa anodizada es más dura que las pinturas con resina sintética, no puede ser pelada ni escamada, no pierde el aspecto metálico y no se ve afectada por la luz solar, de hecho, según la hipótesis de esta tesis puede incluso ser útil que sea expuesto a los rayos UV (Paredes, 2010).

Las aleaciones de titanio modificadas y usadas para aplicaciones biomédicas, además de ser anodizadas para crear una morfología y estructura deseada, utilizan un proceso posterior para obtener propiedades antibacterianas (impregnación con drogas o electrodeposición de cationes metálicos). Sin embargo, en 2011 se patentó en España un tipo de anodizado, que se

caracterizaba por contener flúor (entre el 4 % y el 13 % atómico), estar diseñado para aplicaciones biomédicas y no necesitar un proceso posterior (Arenas et al., 2011). No es necesaria la exposición a la radiación UV, porque las propiedades antibacterianas no se deben a las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 , sino al flúor. El anodizado se realiza preferiblemente en un potencióstato, con un electrolito de una solución ácida con flúor, ácido sulfúrico (H_2SO_4) o ácido fosfórico (H_3PO_4) y ácido fluorhídrico (HF), y con platino como cátodo. Es preferible también realizar un pretratamiento superficial.

Otra de las ventajas o funciones del anodizado es su coloración que puede aportar colores a la fachada de un edificio para obtener otras formas de expresión arquitectónica contemporánea (transformación, fragmentación, movimiento y novedad). Los arquitectos usan el color y la luz para moldear, expresar versatilidad o incluso entendiéndolos como una estructura y no solo como un “maquillaje” o seducción (Serra, 2013). Por otro lado, la arquitectura siempre intenta ir a la par con las innovaciones tecnológicas (Ibíd., 2013).

El anodizado del titanio ajusta el nivel de óxido y esto cambia el espectro de la luz, por lo que a simple vista se pueden obtener distintos colores. Estos colores obtenidos con el anodizado del titanio pueden pasar por toda la gama del arcoíris, desde color oro hasta el negro mate. Estos y el espesor de la capa dependen del voltaje y no del tiempo según (Paredes, 2010).

Los distintos colores son debidos a un fenómeno de interferencia de luz. La capa de óxido natural del titanio de muy pocos nanómetros es, sin embargo, incolora. En el estudio comparativo de Diamanti et al. (2008) se concluye que los colores obtenidos en ácido sulfúrico no obtienen un color tan uniforme como con el procedimiento descrito en la patente EP 1199385A2 con ácido fosfórico, pero sin embargo, la característica fotocatalítica se obtenía mejor con ácido sulfúrico (Diamanti et al., 2008).

A pesar de que los colores y las propiedades estructurales del titanio posibiliten nuevas aplicaciones arquitectónicas y en particular para fachadas, aún existen pequeños problemas de suciedad y de oxidación que dañan o cambian la estética deseada, que según un estudio de Diamanti et al. (2013), pudieron notarse a partir de dos años, pero también avisan sobre la corrosión. Estos

cambios son menores cuanto mayor sea el espesor de la capa anodizada (Diamanti et al., 2013). Una opción para no perder la estética sería ajustar la oxidación previamente para compensar los cambios que ocurran en un futuro. Estos cambios conllevan un aumento del espesor de la capa, debido a oxidaciones posteriores a su procesado, que pueden producirse con humedad o lluvia.

Teniendo en cuenta que es posible que el titanio se degrade u oxide a medida que pasa el tiempo (aunque sea mucho menos que cualquier otro metal), es importante, entonces, conseguir una capa de dióxido de titanio anodizándolo o con otra técnica que evite que ocurra esto.

Es interesante para la investigación principal de esta tesis saber, que en el último estudio, con ácido sulfúrico como electrolito, se obtiene anatasa a 100 voltios. Sin embargo, con poco voltaje solo se obtuvo una estructura amorfa (Ibíd., 2013).

1.3.5 El uso del titanio en construcción de fachadas

En 1973 se construyó en Japón el primer edificio cuya cubierta era de titanio (Leyens y Peters, 2003).

El uso del titanio en la arquitectura se puede encontrar más tarde, a partir de 1982, en forma de cables para sustituir al acero en ambientes desfavorables, donde la corrosión puede ocurrir más fácilmente, por ser más resistente (González, 2011).

Como se preveía, a partir de ese momento el titanio se usa en diversos elementos arquitectónicos, entre ellos en revestimientos de cubiertas y de diversas fachadas, incluyendo los muros cortina.

En un trabajo previo se comprobó la viabilidad de la introducción del titanio o sus aleaciones (por su bajo coeficiente de conductividad térmica, de expansión térmica, etc.) como material sustitutorio del aluminio estructural en muros cortina y se comparó con este. En ese trabajo se concede potencialidad a esta sustitución, pero aún existe el inconveniente que supone el relativamente elevado coste económico del material (Ibíd., 2011).

Dos características interesantes del titanio son su bajo coeficiente de expansión térmica y su baja densidad. Por esa razón, el titanio se usa para cubiertas móviles de grandes dimensiones. Los cambios de temperatura no producen tensiones térmicas elevadas con el titanio y también se reduce el peso, lo que implica que la dimensión de estructuras portantes puede ser menor, por lo tanto más baratas y se amplía la superficie útil (Leyens y Peters, 2003).

El museo Guggenheim de Bilbao (Figura 5) abrió, en 1997, las puertas al uso del titanio en España, el cual, en este, es decorativo y protector. Pero, sin embargo, los arquitectos japoneses ya habían utilizado el titanio como material de construcción hace más tiempo, por ejemplo en el techo del Acuario Municipal de Kobe u en otros edificios singulares como la cubierta de titanio de un puente en un muelle de observación aluvial en Japón (Giner, 2011). En ocasiones, a pesar de ser más costoso que el acero inoxidable, se considera rentable, sobre todo en zonas tropicales u otras zonas con ambientes muy corrosivos: en ambientes marinos, con lluvia ácida, polución, cenizas volcánicas o emisiones industriales (Ibíd., 2003). Además, si se daña o ralla la capa protectora de óxido natural, esta se restablece por sí sola generalmente.

Finalmente, a partir del cambio de siglo, se amplía la cantidad de titanio usado en aplicaciones arquitectónicas y, en los últimos años, se amplía el número de proyectos de edificaciones cuyo revestimiento exterior se basa en el titanio o en sus aleaciones. De hecho, recientemente se ha podido ver que, en el aeropuerto de Abu Dhabi se usa el titanio incluso con aplicación estructural por primera vez (Ibíd., 2003).

En la Tabla 2 se muestra una lista con algunos ejemplos de los edificios más importantes, junto a su año de construcción o remodelación, para apreciar este aumento. Algunos de estos se pueden encontrar en el folleto de Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation (2014) o en la página web de Architecturaltitanium (2013).

Tabla 2. Serie de algunos ejemplos de edificaciones conocidas que usan titanio como material de construcción y han sido construidas desde 1997

Año	Edificaciones
1997	Guggenheim de Bilbao (Figura 5), Universidad de Enfermería de la Prefectura de Mie en Japón
1998	Oficinas Locales en Uchinada, Museo de Arte de Shimane, MTR Estación Central de Hong Kong
1999	Museo Van Gogh (Figura 6)
2000	Banco Amagasaki Shinkin
2001	Centro de Ciencia de Glasgow, Estadio del Gran Ojo de Oita, Librería Milenaria en Cerritos, Edificio Interbank
2002	Templo Ikegami Honmonji, Cubierta en el Muelle de Zamami
2003	Gran Teatro de Hangzhou, Estación JR Hakodate, Museo de Arte de Denver
2004	Centro de Servicios Chino-Americano en Chicago
2005	Estadio de Taipéi, Biblioteca de Tromso, Ayuntamiento de Seattle
2006	Triodos Bank International en Zeist (Figura 7)
2007	Bodega Marqués de Riscal, Gran Teatro Nacional de Beijing, Centro Funai y Auditorio Funai Tetsuro de Universidad de Kyoto, Grand Lisboa Casino - Macau, Peace Palace
2009	Museo de Patras (Grecia)
2010	Jinja de Miyajidake
2011	Centro internacional y de Convenciones de Heféi, Muelle de la Pista del Aeropuerto de Haneda, Centro de Exhibiciones de Saemangeum, Museo Scheepvaart
2012	Puente acuático de Niganuma
2013	Edificio "De Rotterdam" (Figura 9)
En construcción	Aeropuerto de Abu Dhabi

Figura 5. Museo Guggenheim de Bilbao de Frank O. Gehry

Figura 6. Museo de Van Gogh en Amsterdam de Kisho Kurokawa (Architecturaltitanium, 2013)

Figura 7. Triodos Bank International en Zeist (Holanda) de Architecten Bureau Rau and Partners (Architecturaltitanium, 2013)

Figura 8. Peace Palace Visitor's Center en La Haya de Michael Wilford (Architecturaltitanium, 2013)

Figura 9. Edificio "De Rotterdam" en Rotterdam de OMA (Architecturaltitanium, 2013)

Figura 10. Casa privada en Sigapur de ACI Architects Pte. Ltd. (Architecturaltitanium, 2013)

Como se puede apreciar, la mayoría son edificios públicos y/o de gran envergadura, pero también se realizan obras privadas, como el edificio comercial de Kronberg (Alemania), la discoteca de Huizen (Holanda), el restaurante de Oostende (Bélgica) o casas privadas en Singapur (Figura 10), Méjico, Canada, Bélgica, EEUU, Holanda, Noruega, España o Suecia. También se usa en un material nuevo, llamado Crystal Titanium®, utilizado en una casa de lujo en Palm Desert al sur de California.

1.3.6 Reciclado del titanio

Si nos fijamos en las características relacionadas con el reciclado de las aleaciones de titanio a continuación de la lista de propiedades de la base de datos de materiales CES de Cambridge (no hay garantía para los datos que están marcados con un asterisco, solo son estimaciones), podemos ver que a fecha de 2011 se reciclaba tan solo de un 20 % a un 24 % del titanio producido.

Reciclado: energía, CO₂ y fracción de reciclado de las aleaciones de titanio

Reciclado	Sí			
Energía englobada en el reciclado	228	-	281	MJ/kg
Huella CO ₂ en el reciclado	* 14,4	-	16,7	kg/kg
Fracción de reciclado actual	20	-	24	%
Downcycle	Sí			
Combustión para energía	No			
Vertedero	Sí			
Biodegradable	No			
¿Un recurso renovable?	No			

Hoy en día, la tendencia de los arquitectos es diseñar con materiales más sostenibles y respetuosos con el medio ambiente. Por ello es imprescindible tratar de buscar nuevas vías para el reciclaje del titanio. En la actualidad, los residuos de titanio de alta calidad se pueden convertir en lingotes o bloques, después de su adecuada limpieza y refinado, para ser usados de nuevo o añadirlos al procesado de lingotes de titanio nuevos. Si no son de alta calidad, se pueden usar para aleaciones especiales de acero o ferro-titanio (Goonan, 2004) y (Leyens y Peters, 2003).

El novedoso proceso de refinado con solera fría mediante haz de electrones (siglas en inglés EBCHR) (Zhang et al., 2008) o fusión de plasma se usa para reciclado del titanio y pueden garantizar altas calidades si el último refundido se realiza en arco de vacío. Parece razonable reciclar este material teniendo en cuenta que en su procesado puede rechazarse hasta el 90 % del material de partida (Ibíd., 2003).

En 2004, Thomas G. Goonan (2004) realizó un análisis sobre el reciclado del titanio en los Estados Unidos ilustrando la extensión y las tendencias del reciclado del titanio. En ese año, el 54 % del titanio existente procedía de desechos. Para llevar a cabo el reciclado es necesario obtener material y su posterior uso ha de superar el margen del coste total de reciclaje. En los metales suele merecer la pena debido a su alto precio, aunque este beneficio es muy inconstante, sobre todo en el caso del titanio (Goonan, 2004).

Los residuos de titanio se dividen en viejos y nuevos. Los viejos son partes obsoletas de aviones, intercambiadores de calor, etc. y se usan muy poco para producir lingotes (2 % según Goonan), pero estos componen solo el 11% de la producción total. Sin embargo, cada vez se están usando más, pues la fabricación del titanio ya no es tan rigurosa en algunos casos. Por otra parte, los nuevos son los generados durante la semi-fabricación o procesado del titanio y se devuelven a estos procesos. La eficiencia de reciclaje de todos los residuos resulta ser del 91%. Se nota además un crecimiento del reciclado de los residuos debido al incremento del mercado de titanio, a que muchos aviones estarán pronto obsoletos y a que los sistemas de recuperación han mejorado. Esto hace más viable el mercado del titanio en EEUU (Ibíd., 2004).

Hace pocos años se propuso una nueva forma de reciclaje para residuos de titanio usando desechos de cloruro (ej. FeCl_x y AlCl_3) obtenidos del proceso del Kroll u otros. Con este proceso el cloro puede ser recuperado usando gránulos de titanio a 1100 K, pero también con polvos de titanio, con mayor velocidad de reacción (Zheng y Okabe, 2007). El titanio, sin embargo, se recupera pero en menor medida. Parece prometedor, puesto que también se podrían usar residuos viejos para reciclar y además se reciclan a su vez los cloruros, que también son residuos que causan problemas medioambientales. La fórmula de la reacción es:

Poco tiempo más tarde (Zheng y Okabe, 2008) buscan un método para mejorar la eficiencia del reciclado y la velocidad de la reacción investigando sobre el balance de masas de esta. Resulta más eficiente, y la velocidad es mayor, cuanto más área de titanio se usa para la reacción (por ejemplo los polvos de

titanio funcionan mejor que los gránulos) a temperaturas bajo 1200 K. También la velocidad aumenta con la temperatura entre 900 K - 1200 K. Los residuos de cloruros y de titanio se reciclan entonces separadamente consiguiendo hierro y tetracloruro de titanio para usarlo en el proceso de Kroll, y más tarde, para la producción de formas, láminas etc. para aplicaciones tecnológicas, entre otras para su uso en fachadas.

1.3.7 El titanio y el medio ambiente

La resistencia a la corrosión del titanio lo convierte en un material respetuoso con el medio ambiente, puesto que ni hay corrosión ni se contamina el agua con sustancias dañinas que se produzcan (Leyens y Peters, 2003). El titanio es, además, un metal inocuo, no tóxico, así que no afecta al medio ambiente ni al ser humano.

Según se expone en Leyens y Peters (2003), basándose en el ciclo de vida, el titanio es el más competitivo de todos los metales por su reciclaje y su bajo deterioro. A pesar de esta afirmación, la sostenibilidad del titanio podría ser mejorada. El análisis de ciclo de vida es un aspecto que requiere especial atención y fijándose en este se pueden identificar las partes de la producción o de la vida útil que puedan significar un gran impacto medioambiental para reducir o mejorarlo.

CSIRO Minerals realiza un análisis de metales, desde la cuna a su refinado, y ha analizado los procesos de producción en Australia (Norgate et al., 2006). Entre estos metales se encuentra el titanio. Para dicho análisis, se tuvo en cuenta las emisiones de los gases de efecto invernadero, la lluvia ácida, emisiones de residuos sólidos y consumos de energía primaria. Norgate et al (2006) esperan una reducción del impacto medioambiental con la introducción de nuevos procesos de producción de metales, en particular de titanio. El impacto desde la cuna hasta el refinado de los metales ligeros, entre ellos el titanio, es mucho mayor que el de otros metales. Por otra parte, en el ciclo de vida completo, el impacto es menor que el de otros metales utilizados para aplicaciones donde necesitan ser ligeros (Norgate et al., 2006). En un estudio realizado por González (2011), se puede apreciar que el impacto de la

producción era aún muy elevado, pero sin embargo, el final de la vida reducía en gran medida este impacto.

Los metales en general, y por lo tanto el titanio entre ellos, en su producción y extracción requieren mucha energía, reactivos, agua, combustible, explosivos, etc., lo que implica un gran impacto ecológico. En el estudio de Norgate de 2006, el impacto del titanio con el proceso de Kroll en energía era de 361 MJ/kg, en Potencial de Calentamiento Global 35,7 kgCO₂e/kg, en Potencial de Acidificación 0,230 kgSO₂e/kg y en Residuo Sólido 16,9 kg/kg. Los tres primeros se reducen con el FFC Cambridge a 317, 31 y 0,197 (reducción del 10-15 %) o incluso a 239, 23,2 y 0,152 si no es necesario el paso de preparación del material inicial (reducción del 30-35 %). Pero en este estudio no se analiza la toxicidad, lo que también es muy importante estudiar en el caso de materiales de construcción, para no afectar la salud ambiental ni del ser humano.

En el caso del titanio, usando la propuesta de Zheng y Okabe (2008) de reciclado, el impacto sería reducido al reciclar los cloruros en su procesado. Por otra parte, su baja conductividad, en comparación con otros metales, ayuda a incrementar la eficiencia energética del edificio, lo que supone una reducción de los gases contaminantes.

En todo caso el medio, a pesar de la alta resistencia a la corrosión del titanio, puede causarle pequeños problemas o incluso dañarlo. Según un estudio realizado en la fachada del Guggenheim por la Fundación Inasmet (Instituto no lucrativo sobre los metales y los minerales) a causa de un problema sobre el aspecto del titanio pasados unos años, las partículas de sílice (aparecidas posiblemente por un sellador usado en su construcción) que se fijan al titanio alteran su aspecto visual, por eso patentan un producto para limpiarlo. Por otra parte, en Diamanti et al. (2013) también queda reflejado que el aspecto del titanio puede deteriorarse, aunque sea en pequeña medida.

1.4 ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS TEÓRICOS SOBRE EL TiO_2

Este apartado expone conceptos fundamentales sobre el dióxido de titanio, la catálisis, la fotocatálisis y su uso en revestimientos.

1.4.1 Dióxido de titanio

El TiO_2 es un sólido blanco que presenta tres modificaciones cristalinas (rutilo, anatasa y brookita):

- El rutilo es un mineral que cristaliza en el sistema tetragonal, en cristales prismáticos, alargados, frecuentemente formando maclas en rodilla o múltiples centradas y, a veces, estriados (VCTRAC Digital).
- La anatasa es la forma estructural con mejor actividad fotocatalítica y es insoluble en ácidos, por lo que se puede limpiar con ácidos diluidos. Es un mineral de la clase de los óxidos e hidróxidos y cristaliza en el sistema tetragonal. Es polimorfo del rutilo y de la brookita (VCTRAC Digital).
- La brookita también es un mineral que cristaliza en el sistema rómbico. Se presenta a menudo formando cristales aislados y es de origen hidrotermal. Esta modificación o fase del dióxido de titanio es la menos atractiva para la fotocatálisis, por lo que no se tiene tan en cuenta en esta tesis como las otras dos.

Las tres formas se encuentran en la naturaleza, pero solo la anatasa y el rutilo se suelen producir industrialmente. La anatasa y la brookita son formas monotrópicas y se transforman en rutilo a una velocidad que aumenta con la temperatura, a aproximadamente 915 °C y 650 °C respectivamente y estas temperaturas bajan (400-500 °C) con fundentes (Paredes, 2010).

Las materias primas utilizadas para la producción de TiO_2 son ilmenita, rutilo, rutilo sintético, leucoxeno y anatasa natural. Comercialmente y comúnmente se trata de polvos de color blanco. En 2001, existían dos métodos en uso para la obtención del TiO_2 a partir de las materias primas: el proceso sulfato y el proceso cloro (Candal et al., 2001).

También se produce TiO_2 a partir de la titanita. Los minerales de los que se obtiene el dióxido de titanio tienen un índice de refracción que destaca por su opacidad, algo importante para su uso como pigmento (Goonan, 2004).

Las formas sólidas de partículas coloidales, polvos y monocristalinas se han estudiado más, pero las formas soportadas están aumentando (Cabello, 2000).

Según la ficha internacional de Seguridad Química sobre el dióxido de titanio (rutilo) del Instituto nacional de seguridad e higiene en el trabajo del Gobierno de España, este no es combustible y en caso de incendio están permitidos todos los agentes extintores. Se debe evitar la dispersión del polvo para que no se esponga y usar protección respiratoria para que no se inhale. Si se dispersa se puede inhalar rápidamente una concentración molesta de partículas. Para que no se enrojezcan los ojos se pueden usar gafas de protección de seguridad y durante su manipulación hay que evitar comer, beber o fumar. Tiene aspecto físico de polvo cristalino entre incoloro y blanco (INSHT, 2010). El Valor Límite Umbral (TLV) y la Media Ponderada en el Tiempo (TWA) son 10 mg/m^3 (ACGIH, 2001). Según la DFG (2009) la Concentración Máxima en el Área de Trabajo (MAK) se reduce a la fracción inhalable y, además, tiene la categoría 3A de cancerígeno. Según la ACGIH (2001) la categoría es de A4.

Algunas de las características y/o propiedades son (Paredes, 2010; Guo et al., 2009):

- Masa molecular: 79,9 e
- Punto de ebullición: $2500 - 3000 \text{ }^\circ\text{C}$
- Punto de fusión: $1855 \text{ }^\circ\text{C}$ (del rutilo, las demás se transforman en este)
- Solubilidad en agua, ácidos orgánicos, álcalis diluidos y la mayoría de ácidos inorgánicos: Ninguna (solo ácidos sulfúrico y fluorhídrico)
- Densidad relativa (g/cm^3): $3,9 - 4,3$ según la fase
- Índice refractivo (n): $2,5 - 2,7$ según la fase
- Dureza Mohs: $5,5 - 7,5$ según la fase
- Calor específico: $0,169 \text{ cal/}^\circ\text{C}\cdot\text{g}$ a $298 \text{ }^\circ\text{K}$, menos la brookita
- Constante dieléctrica: $48 - 114$ según la fase
- Conductividad eléctrica en aire: $10^{-13} - 0,12 \text{ mho/cm}$ según temperatura y fase

Quizá la propiedad más interesante del dióxido de titanio en su variedad anatasa sea la fotocatalisis. La anatasa y, además, las formaciones con mayor porcentaje de exposición de la cara (001) parecen ser las más eficientes como también si las capas han sido limpiadas previamente con 0,1M NaOH-soda cáustica (Han et al., 2009).

El fenómeno de súper-hidrofilia ocurre mejor si un revestimiento de TiO_2 tiene un cierto porcentaje de SiO_2 en su producción. Cuanto más tiempo se ilumine la superficie con luz UV, más pequeño es el ángulo de contacto del agua y finalmente el agua se deslizaría y se desprendería. Esta propiedad es muy práctica para vidrios anti-vahos o anti-gotas, por ejemplo, para los espejos o lunas de un coche puede significar mejor seguridad (Fujishima et al., 2000). En un estudio de Wang et al. (1998), se comprobó que, en una superficie de TiO_2 hidrófobo, tanto el agua como aceites, tras ser iluminados con luz ultravioleta obtienen un ángulo de contacto de $0 \pm 1^\circ$. Estos fenómenos de hidrofilia y oleofilia ocurren tanto con rutilo como con anatasa, independientemente de su actividad fotocatalítica. La suma de estas propiedades se llama amfifilia. Después de largos periodos en ausencia de luz, el ángulo sube y la condición de hidrofobia permanece estable. El revestimiento de TiO_2 bajo luz UV absorbe agua de forma disociada y sin disociación (Wang et al., 1998). Bajo esta propiedad no se crean gotas y la luz no se disipa, solamente aparece una fina capa de agua, que dependiendo de la humedad, puede evaporarse rápidamente. Si los materiales de construcción estuviesen cubiertos por una capa fotocatalítica, la suciedad de aceites se iría tan solo con el agua de lluvia. Las propiedades de anti-vaho y de autolimpieza por la hidrofilia y la fotocatalisis se usan también en polímeros, metales o cerámicas, además de en vidrios (Watanabe et al., 1999).

Los fenómenos de fotocatalisis y de superhidrofilia pueden ocurrir con un material con dióxido de titanio dependiendo de la proporción, de la composición y del proceso de fabricación. Para una aplicación específica se debe diseñar el material con las proporciones adecuadas.

En 1972 obtuvieron hidrógeno por electrólisis con un electrodo de dióxido de titanio, pero se descubrió que este solo podía absorber la parte ultravioleta del

espectro solar. El dióxido de titanio ha sido usado también como electrodo en células solares fotoelectroquímicas, porque tiene una banda de valencia suficientemente positiva para oxidar agua en oxígeno. Es un material extremadamente estable en presencia de soluciones acuosas de electrolito, mejor que otros semiconductores (Fujishima et al., 2000).

El dióxido de titanio, adicionalmente, ha sido propuesto para módulos fotovoltaicos de bajo coste (Kay y Grätzel, 1996). Consisten en módulos con materiales baratos con tres capas de TiO_2 sensibilizado por colorante (anatasa) como fotoelectrodo, rutilo como aislante y grafito más carbón como electrodo auxiliar. Finalmente se realiza un prototipo a escala real con tejas de vidrio con esta tecnología y se ha equipado al primer edificio con una pared de este tipo (Grätzel, 2005). Se estudió, además, en 2012 la diferencia en la eficiencia usando pasta (siendo mejor) y polvos de TiO_2 (Galicía et al. 2012).

Otra de sus aplicaciones es como recubrimiento por su elevada resistencia a la corrosión. Este tipo de recubrimientos impiden la liberación de iones y evitan la biotoxicidad, lo que supone una resistencia a la corrosión y mejora la biocompatibilidad de algunos implantes (Nagarajan, 2009).

También se propone como óxido diluido magnético (DMO) para aparatos magnetoópticos (Matsumoto et al., 2001) o para la producción de titanio de bajo coste junto con titanio de residuos según una patente (Joseph, 1996). De igual modo, se usa para sistemas de refrigeración en los edificios (Guo et al., 2009) y como pigmento en pinturas, en cremas solares, alimentos, etc.

1.4.2 Catálisis

Según la definición propuesta por la Real Academia Española de la Lengua en su Avance de la vigésima tercera edición, la catálisis es relativa a la química: *Alteración de la velocidad de una reacción, generalmente aumentándola, mediante la adición de un catalizador* (RAE, 2014). Un catalizador es una sustancia que motiva o provoca la catálisis. En el caso de que la sustancia desactive la catálisis, esta se llama inhibidor. La velocidad es generalmente proporcional a la concentración del catalizador.

Un catalizador ofrece la posibilidad de llevar a cabo procesos bajo condiciones viables de presión y temperatura en comparación con las reacciones no catalíticas. Por ejemplo, la conversión de N_2 y H_2 en amoníaco es prácticamente imposible bajo $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, sin embargo, se necesitan temperaturas aún más altas para romper la fuerte conexión de nitrógenos en N_2 . Por otra parte, una reacción catalítica es una reacción cíclica, en la que el catalizador participa, pero vuelve a su forma original al final del ciclo. La energía potencial necesitada para una reacción no catalítica es mucho mayor que para una reacción catalítica (Chorkendorff, 2006).

El modo de acción de los catalizadores depende de tres propiedades: actividad, selectividad y estabilidad (Hagen, 2006).

La actividad es la menor o mayor velocidad de una o más reacciones en presencia del catalizador (Ibíd., 2006). Una de las formas de medirlo es la siguiente: r (ratio de la reacción) = cantidad de sustancia convertida de un reactante/volumen o masa del catalizador $\times$ tiempo ($\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$ ó $\text{mol kg}^{-1} \text{h}^{-1}$).

También se puede expresar con la constante de ratio k o con la energía de activación E_a y otra forma de medir la actividad es el número TON (turnover number). En el caso de catalizadores homogéneos, este número se puede determinar directamente (Ibíd., 2006). Sin embargo, en heterogéneos es difícil, puesto que depende del tamaño de la superficie y no es uniforme. Por ejemplo, en un metal es difícil de conocer, a causa de los átomos activos dispersados sobre la superficie. Sin embargo, para medidas comparativas puede ser útil. Para conocer los parámetros necesarios para una reacción, la optimización de las condiciones del catalizador y otros, se pueden usar estas medidas (Ibíd., 2006):

1. Condiciones de conversión
2. Velocidad espacial para una conversión dada constante
3. Tiempo espacial ganado
4. Temperatura requerida para una conversión dada

Las medidas tienen que hacerse bajo condiciones constantes iniciales de temperatura, presión y relación de la materia.

La velocidad espacial viene dada por: velocidad espacial = flujo volumétrico/masa del catalizador ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$).

En algunos reactores se da el tiempo espacial ganado (STY) para poder compararse entre sí. STY = cantidad de producto deseada/volumen x tiempo ($\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$).

Determinar la temperatura necesitada para una conversión es también un método para comparar catalizadores y el mejor será el que funcione a menor temperatura.

La selectividad de una reacción es la fracción del material principal que se convierte en el producto final.

Por último, la estabilidad química, térmica y mecánica influye en la vida útil del reactor o catalizador usado. La estabilidad está, a su vez, influenciada por factores como la intoxicación, la descomposición, etc. (Hagen, 2006).

1.4.3 Fotocatálisis

Según la Real Academia de la Lengua, la fotocátalisis es el aumento de la velocidad de una reacción química por efecto de la luz o de otras formas de energía radiante.

Los fotones se comportan como partículas cuando interactúan con la materia y transfieren energía, la cual es directamente proporcional a la constante de Planck (h) y a la velocidad de la luz (c) e inversamente proporcional a la longitud de onda (λ). Por lo tanto, es también directamente proporcional a la frecuencia de onda (ν) (Ecuación 1).

(Ecuación 1): $E=hc/\lambda=h\nu$

Estos fotones son algunos de los responsables de que se pueda producir la fotocátalisis. Con la fotocátalisis, de forma análoga a la fotosíntesis, con la cual se puede eliminar CO_2 para generar materia orgánica, se pueden eliminar otros contaminantes presentes en la atmósfera, como son los NO_x , SO_x o COVs, mediante un proceso de oxidación activado por la energía solar. Se trata de una reacción fotoquímica donde la luz ultravioleta tiene un gran papel.

La irradiación de un semiconductor con luz de energía mayor que la brecha energética induce a la creación de agujeros en la banda de valencia y electrones en la banda de conducción del semiconductor. Este es el principio de la fotocatalisis.

Los primeros reactores para estudiar la fotocatalisis tenían la pared recubierta de tubos de vidrio con TiO_2 (Candal et al., 2001). Las fibras ópticas, anillos de vidrio o fibra de vidrio, resultan muy interesantes, puesto que la luz se propaga por su interior y es más provechoso para la fotocatalisis. Se realizó un estudio sobre la propagación de la luz en cuarzo recubierto de dióxido de titanio para comprobar este efecto (Miller et al., 1999). El proceso de fotocatalisis ocurre en presencia de luz ultravioleta de aprox. 380 nm o menos, y un electrón apropiado como el de O_2 . En este estudio, se concluye que hay ventajas potenciales en su propuesta. La eficiencia cuántica aumenta con la presencia de la película de TiO_2 y esto economizaba la cantidad de luz requerida.

Comúnmente los materiales fotocatalíticos o fotosensibles son semiconductores. El dióxido de titanio, que soporta la fotocatalisis, es el compuesto químico que domina, puesto que es uno de los pocos que son química y fotoquímicamente estables (Hagen, 2006). Pero también se usan otros materiales como precursores de la fotocatalisis como el ZnO o el ZnO-TiO_2 (Mani, 2012) o también ZrO_2 , SnO_2 , WO_3 , CeO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , ZnS y CdS (Mo et al., 2009).

El TiO_2 se puede usar para procesos de purificación del medio ambiente porque tiene un potencial de oxidación de más de 3 V, lo que es mayor del de otros agentes como el ozono y el cloro (Hagen, 2006).

1.4.4 Dióxido de titanio y fotocatalisis

Según muchas publicaciones el dióxido de titanio es uno de los materiales que soportan la fotocatalisis. Este se puede encontrar en revisiones sobre el tratamiento de los compuestos orgánicos volátiles (Zhao y Yang, 2003; Mo et al., 2009; Wang et al., 2007). El TiO_2 en forma de polvo ultrafino con predominio de la fase anatasa, es el material que se usa más comúnmente en

las plantas de tratamiento de aguas (Candal et al., 2001; Vamathevan et al., 2002; Malato et al., 2009; Miller et al., 1999; Pavas, 2002; Pavas, 2005; Rojas et al., 2007) y también se utiliza usualmente en la preparación de catalizadores soportados para el tratamiento de aire (Candal et al., 2001; Fujishima et al., 2000; Stephan, 2007: 9; Zhao y Yang, 2003; Mo et al., 2009; Wang et al., 2007).

Figura 11. Esquema del proceso de oxidación fotocatalítica de VOCs con luz UV y TiO_2 (adaptado de Hagen, 2006)

Los estudios sobre fotocatalisis comenzaron en los años 70 y a principios del siglo XXI el dióxido de titanio se considera como un excelente fotocatalizador para la purificación del medio ambiente. Se usa incluso para terapia sobre el cáncer, pero también se descubre un fenómeno súper-hidrófilo en relación con el TiO_2 , lo que lo hace útil, no solo para superficies auto-limpiables, sino para las anti-vaho. Estos dos fenómenos ocurren por tipos distintos de fotoquímica, pero pueden ocurrir al mismo tiempo (Fujishima et al., 2000).

Fue Heller durante los años 70 y 80, quien resolvió que el dióxido de titanio era también excelente para descomponer compuestos orgánicos en presencia de agua y luz del día (Fujishima et al., 2000). A partir de esto se piensa en sus posibilidades para purificar el medio ambiente, y de hecho, ha habido numerosos proyectos alrededor de esta idea (Fujishima et al., 2000). El dióxido de titanio es, además, interesante por su bajo precio, su disponibilidad, su alta

estabilidad química y que los OH generados son altamente oxidantes. Además, los electrones fotogenerados pueden reducir dióxigeno en superóxido (Fujishima et al., 2000).

El uso de polvo de dióxido de titanio implica que se separe posteriormente del agua, pero con una capa fina inmovilizada se evitaría esto. Por eso Matthews, Anderson o Heller, han investigado también en la preparación de dichas capas o revestimientos en distintos tipos de materiales (Fujishima et al., 2000).

También en el proyecto de Fujishima et al. (2000), se cita un trabajo previo del mismo donde se concluye, que se alcanza un rendimiento cuántico máximo en un revestimiento de TiO_2 en aire ambiente, cuando la intensidad de la luz es baja, independientemente de la concentración de VOCs. Por otra parte, la descomposición fotocatalítica disminuye con la distancia. Se pudo comprobar en un trabajo que esta ocurre con sustancias a distancias de hasta 500 μm (Fujishima et al., 1999). Asimismo, las bacterias situadas a distancias de 50 μm también pueden ser eliminadas. Se experimentó con una suspensión de *E. coli* (Sunada, et al., 1998) y se comprobó que después de cuatro horas la bacteria se descomponía (se oxida o se quema) completamente bajo luz UV (Fujishima et al., 2000).

La fotocatálisis y la luz común de una habitación interior son suficientes para ayudar a purificarla según se acumula la polución, pues suele ser poca. El gas formaldehído, causante del llamado síndrome del edificio enfermo, también puede ser eliminado (se oxida en CO_2) por el dióxido de titanio y este también es gran absorbente de aquel, incluso más que con un absorbente convencional (carbón activado). También ocurre con el acetaldehído, pero a bajas concentraciones el índice es mayor con el formaldehído (Noguchi et al., 1998).

El fenómeno fotocatalítico ocurre porque el dióxido de titanio es un semiconductor con una banda de aprox. 3,0 eV y la luz ultravioleta (con longitudes de onda de menos de 400 nm) puede excitar pares de electrones (véase Figura 11 en la página 45). Los compuestos orgánicos se descomponen, de tal forma que incluso una mancha de aceite desaparecería (Fujishima et al., 2000).

Aparentemente, la fase anatasa es la más eficaz para la fotocatalisis. En 1991, un estudio sobre la estructura del dióxido de titanio (Degussa P25) de Bickley et al., pone al descubierto que aparece un material multi-fásico, que consiste en un estado amorfo en combinación con las fases cristalinas de la anatasa y del rutilo en proporciones 80/20. En la TEM se veían partículas que son mezcla de ese estado amorfo, con anatasa o con rutilo y algunas partículas eran anatasas cubiertas por una capa de rutilo identificable por el patrón de moiré. La capacidad fotocatalítica de esta forma de dióxido de titanio era mayor que ambas fases cristalinas puras (Bickley et al., 1991).

Con el fin de aumentar las posibilidades del TiO_2 , se proponen varias ideas. Una de ellas es su dopaje para mejorar la actividad fotocatalítica y también añadir un absorbente (Wang et al., 2007). En 2001, se prueba que el dióxido de titanio con dopaje de nitrógeno es aún más eficiente que este por sí solo (Asahi et al., 2001). En 2002, se estudia y propone también un mecanismo de reacción basado en la fotogeneración de radicales hidróxilos en la superficie de TiO_2 platinizado (Izumi, 2002). En 2003, se intenta que no solo se pueda usar la fracción ultravioleta de la luz solar con el TiO_2 en varios estudios, sensibilizándolo (Elias y Viergutz, 2012), por ejemplo, conteniendo carbono, lo que mejoraba la actividad fotocatalítica con gases como el acetaldehído, benceno o monóxido de carbono (Sakthivel y Kisch, 2003). En 2006, se intenta preparar multicapas y capas ultrafinas con nanopartículas (Róbert, 2006).

La oxidación fotocatalítica para eliminar VOCs en espacios interiores resulta más eficiente y económica que otros como absorción, biofiltración o catálisis térmica. El TiO_2 bajo la luz UV es capaz de eliminar xilenos, tolueno, benceno, formaldehído, acetaldehído, tricloroetileno (TCE), percloroetileno (PCE) o acetona. También la benzofenona (Albiter, 2009; Albiter et al., 2010). Bajo la luz visible puede con butanol o acetaldehído, pero con la ayuda de dopaje de nitrógeno también acetona, etileno, tolueno, acetaldehído o TCE (Wang et al., 2007). Las líneas futuras para los fotocatalizadores propuestas por Mo et al. (2009) son desarrollarlos más estables y fiables, hidrófugos para evitar el efecto negativo del agua de vapor en la superficie, estudiar los intermediarios y desarrollar un reactor con LED-UV (Mo et al., 2009).

Hay que tener en cuenta que limpiando la superficie de especies inorgánicas u orgánicas con una solución alcalina (0,1M NaOH, soda cáustica) al principio, se aceleró la degradación desde el primer ciclo, si no, este era más lento en (Han et al., 2009).

Yaron Paz realiza en 2010 una revisión de patentes sobre tratamiento de aire con fotocátalisis. Sostiene que hay más patentes sobre tratamiento de aire que de agua, pero menos publicaciones. Además, también está mucho más desarrollada la fotocátalisis para tratamiento de aguas. Tratan sobre eficiencia, durabilidad, absorción, adherencia y otros (Paz, 2010). Aquí se citan varias patentes en relación con la fotocátalisis con TiO_2 :

- Patente europea EP 1 676 636 A3: Consiste en una capa de TiO_2 con anatasa de 10 nm o más y un compuesto conteniendo un metal base distinto del titanio, su procesado y la composición del revestimiento (Kensen et al., 2004).
- Patente US 7,449,245 B2: Consiste en una capa de TiO_2 dopada con elementos o compuestos metálicos o no metálicos. Se le puede añadir una capa de un híbrido inorgánico entre el sustrato y la capa fotocatalítica (Akarsu et al., 2008).
- Patente US 2011/0236585 A1: Consiste en una serie de capas o revestimiento de TiO_2 y SnO_2 alternándose estos, que mejora las propiedades respecto a otras tecnologías del estado del arte (Stenman et al., 2011).

1.4.5 Métodos para el uso de dióxido de titanio en o sobre sustratos

Además de la película de TiO_2 que se forma en el metal del titanio por anodizado, existen otros tipos de producción de revestimientos de TiO_2 . Estos se realizan fundamentalmente con la finalidad de aprovechar su función fotocatalítica. Pero no solo consiste en conseguir un revestimiento; este puede ser, además, adecuado o mejorado para optimizar su función, pues el tipo de revestimiento afecta a la actividad fotocatalítica (Mo et al., 2009).

A la hora de diseñar un revestimiento de TiO_2 sobre un sustrato fijo hay que tener en cuenta diversos factores (Candal et al., 2001):

- El área superficial expuesta debe garantizar velocidades razonables de la reacción.
- El soporte debe ser indiferente al medio de reacción, para no crear interacciones no deseadas.
- Se debe conseguir una muy buena adherencia del TiO_2 al soporte, sobre todo es importante para evitar la abrasión en purificación de aguas, por ejemplo.
- Se debe garantizar que el soporte produzca una disminución mínima de la actividad del catalizador, pues este influye en la microestructura y estructura cristalina del TiO_2 .
- La estabilidad de la película de catalizador debe ser tal que evite el deterioro de este, para que tenga una vida útil prolongada.

Los materiales soportados pueden estar dispersos en una matriz o por otra parte, pueden ser revestimientos, películas o capas (Ibíd., 2001):

a. Dispersos en el soporte:

Un ejemplo es una mezcla de sepiolita, agua y TiO_2 (procedimiento usado en el CIEMAT y en el IPC del CSIC en Madrid). La sepiolita estabiliza la fase anatasa, que tiene mayor poder catalítico. Con un precursor hidroxilado en forma de gel se habían obtenido los mejores resultados. También se concluyó con este procedimiento que el área debe optimizarse de tal forma que se use la luz de un modo más eficiente.

b. Revestimientos, películas o capas:

Se utilizan distintos métodos para preparar las películas: Suspensiones en fase líquida, método Sol-Gel o en fase vapor.

b.1. En fase líquida, la suspensión se pone en contacto con el sustrato. Se fija finalmente con un tratamiento térmico que conduzca a la sinterización (crea enlaces más fuertes entre las partículas).

b.2. Por el método Sol-Gel, las partículas de dióxido de titanio se encuentran dispersas en el medio y como precursor se utilizan alcóxidos de titanio o tetracloruro de titanio. Hay varios métodos:

- Dip-coating, donde el sustrato se sumerge en el sol controlando el tiempo y velocidad de drenaje para conseguir un espesor específico facilitado por la fórmula correspondiente (Ibíd., 2001).
- Spin-coating, donde el sol se vierte sobre el sustrato que gira sobre sí mismo y se crea una película uniforme por la fuerza centrífuga y cuyo espesor también se puede calcular con ayuda de la correspondiente fórmula.
- Slip-casting, es similar al Dip-coating pero sobre sustratos porosos.

b.3. En fase vapor, algunos métodos son:

- Evaporación, con el que el material a evaporarse y el sustrato se insertan en una cámara con una fuente de vapor (cable resistivo, haz de electrones, etc.).
- Depósitos químicos de vapor (CVD), donde los constituyentes en fase vapor reaccionan para formar una película sólida (difusión, adsorción y reacción química, a presión atmosférica, en el vacío utilizando plasma, pirólisis, etc.).
- Sputtering o pulverización catódica, que consiste en bombardear con iones energéticos al blanco, cátodo o material a depositarse, vaporizándolo.

La técnica de impresora de inyección es una nueva técnica de deposición líquida, que es muy ordenada y limpia (Dzik et al., 2010). El método usado, así como el tipo de sol y sus propiedades (viscosidad, concentración, tamaño de las partículas, etc.) influye en las propiedades del revestimiento, por eso es importante fijarse en el método usado. Pero han aparecido más técnicas de deposición líquida como revestimiento con spray, SPS (Rayón et al., 2012), APS (Bordes et al., 2013), la del Doctor Blade, de enrollado, etc. Morozova y sus compañeros prepararon capas de sol gel transparente de TiO_2 de formas numerosas y se centraron en las técnicas dip-coating e inkjet printing

(impresora de inyección) resultando ser estables y tener buenas propiedades de foto-inducción y electroquímicas (Morozova et al., 2012).

Más recientemente, se realizó también un recubrimiento de TiO_2 con la técnica de “Atomic Layer Deposition” (ALD), deposición atómica de capa, que es una técnica de depósitos químicos de vapor (Lee et al., 2013).

1.4.6 Uso del dióxido de titanio en revestimientos y fachadas

El dióxido de titanio ya ha estado presente en la construcción de fachadas desde hace muchos años. Sin embargo, no se pretendía con su uso conseguir la actividad fotocatalítica y descontaminante, sino que se añadía principalmente a pinturas usadas en el exterior como blanqueador (Kaegi, 2008). En comparación con otros pigmentos, el dióxido de titanio ha sido el más desarrollado recientemente.

Los comienzos de la producción de dióxido de titanio se remontan al año 1918/19 en la empresa KRONOS TITAN Co.A.S. en Noruega. Por ese entonces, solo se podían producir pigmentos de anatasa que, paradójicamente a esta tesis, como pigmentos eran menos ventajosos debido a su reactividad fotoquímica. En Berlín, justo antes de los Juegos Olímpicos de 1936, se tuvieron que volver a pintar los asientos porque se había estropeado la pintura por caleo.

Actualmente, se puede decir que no se recomienda usar pigmentos de anatasa para pinturas de resina de silicona (Schultze, 2002). En 1956, con la introducción de pigmentos de rutilo se desarrolló el óxido de titanio para pinturas. Los 3,3 millones de toneladas que se fabricaron en 1995 convierten al dióxido de titanio en el pigmento más importante con diferencia (Ibíd., 2002). Además, la influencia de los pigmentos de rutilo con la estabilidad frente a los agentes climáticos es mayor que la del aglomerante (Baumstark, 2001).

Pero, además del uso del dióxido de titanio en las fachadas como blanqueador, se usa y se estima un uso de este aún más frecuente en las fachadas, con otra función: la fotocatalítica. En varios libros y artículos podemos encontrar esta afirmación. En 2007, en el libro de título original “Nanotechnologie im

Bauwesen – nanooptimierte Hightech-Baustoffe” (Nanotecnología en edificación – materiales de alta tecnología nano-optimizados) se afirma que en el futuro los revestimientos de grandes áreas de fachadas con nanopartículas de dióxido de titanio podrían ayudar activamente a la reducción fotocatalítica de gases nocivos en el medio ambiente (Stephan, 2007). En fachadas de vidrio se pueden usar recubrimientos súper- hidrófilos de dióxido de titanio también con efecto autolimpiador (Ibíd., 2007).

Además, se ha usado el TiO_2 en otros materiales para recubrimientos como en la patente “*Infrared reflecting material*”, donde se habla de recubrimientos de dióxido de titanio – dióxido de silicio - dióxido de titanio, que se patentan gracias a su índice de refracción, como Iriodin® SHR 870 e Iriodin® SHR 9870, normalmente incoloros o también de solo dióxido de titanio, Iriodin® SHR 875 e Iriodin® SHR 9875 (Rosenberger, 2007).

Todos los efectos posibles del dióxido de titanio son los que hacen de él un fotocatalizador muy usado para fachadas, ventanas o cubiertas (Elias y Viergutz, 2012). Se han publicado, patentado y comercializado un gran número de formas para poder beneficiarse de las propiedades del TiO_2 en la construcción, tanto en la ingeniería civil como en la arquitectura. Se ha propuesto para multitud de materiales desde otros metales distintos del titanio, como el aluminio (Ikeno et al., 2002) a incluso la piedra (Pinho et al., 2013).

Muchas compañías han tratado de desarrollar superficies autolimpiantes con revestimientos de TiO_2 , sobre todo vidrios o ventanas. Su objetivo es que el vidrio sea activo permanentemente, pero el problema es que esos revestimientos no tienen tanta durabilidad, ni dureza ni resistencia a la intemperie (Fujishima et al., 2000) (Watanabe et al., 1999). Sobre todo para los revestimientos para pavimentos, que también se empiezan a usar en gran medida (Almazán, 2012), porque estos son más sensibles a la abrasión que los utilizados en fachadas.

La inclusión de dióxido de titanio en la construcción y en las fachadas con la intención de usar este en la mayor parte de superficies posibles atendiendo al concepto de “isla fotocatalítica” (Faraldos et al., 2012) se podría conseguir fácilmente con pintura autolimpiante o con sprays con TiO_2 que ya existen (por

ejemplo Adaptacolor), pero estas no tienen por qué ser las mejores o más eficientes soluciones.

Fujishima et al. (2000) mencionan que, dentro de las aplicaciones del TiO_2 , está la de purificar el aire exterior en fachadas, autopistas, caminos, túneles o barreras anti-sonido. Por otra parte, está también la de ser auto-limpiante para tejas, componentes del baño, muebles, superficies de plástico, aluminio, piedras, cortinas, persianas, etc.

1.5 CONSIDERACIONES SOBRE LA INTRODUCCIÓN Y EL MARCO TEÓRICO

Las conclusiones parciales de este capítulo son:

- Con respecto a la sostenibilidad, la contaminación está creciendo notablemente. En los últimos años los valores absolutos de muchos contaminantes parecen disminuir lentamente, gracias a normativas europeas y españolas sobre la Calidad del Aire, pero incluso así, se superan en muchos casos los umbrales permitidos de algunos contaminantes. Por lo tanto, es necesario tomar medidas de reducción de los contaminantes, disminuyendo las causas que producen estos o eliminándolos con catalizadores o fotocatalizadores como propone esta tesis.
- Con respecto al titanio, su uso y de sus aleaciones, sobre todo en construcción, está experimentando un gran crecimiento gracias a sus propiedades. Es por esto por lo que se están investigando e introduciendo nuevas formas de producir o fabricar este material de manera más económica. De igual modo, se mantiene la búsqueda de un reciclado más eficiente o sostenible, pues abarataría aún más su precio y reduciría notablemente su impacto negativo en el medio ambiente, quizá aún más prioritario hoy en día.
- En las superficies del titanio y de sus aleaciones se forma una película de óxido de titanio espontáneamente. Gracias a esto son resistentes a la corrosión y compatibles con el cuerpo humano, sin embargo, la

utilización de más de un tipo de aleación o metal en un mismo elemento constructivo o en un mismo paciente y la fragilidad y poco espesor de esta capa de óxido, puede dar lugar a la aparición del fenómeno de la corrosión y/o de liberación de iones. Por esta razón, se opta frecuentemente por el anodizado. Además, esta capa podría tener también propiedades fotocatalíticas u otras propias del TiO_2 .

- Con respecto al dióxido de titanio, su uso, sobre todo en construcción, está también experimentando un crecimiento acelerado en los últimos años, gracias a todas sus propiedades funcionales como la fotocatalisis, la superhidrofilia, el electrocromismo (Tuesta y Gutarra, 2004), etc., y a su precio. El gran reto en la actualidad es encontrar la optimización de sus propiedades combinando varios factores (mejorar adhesión, durabilidad, etc.) y las mejores formas o métodos de usarlo en revestimientos u otras superficies.

2 ESTADO DE LA CUESTIÓN

En este capítulo se realiza una búsqueda bibliográfica y documental sobre estudios recientes y actuales que complementa a la información reflejada en los antecedentes para centrarse en los últimos años precedentes a la realización de esta tesis. Este estado de la cuestión sirve para organizar la información y realizar la parte experimental y/o el desarrollo de esta tesis.

Está dividido en cuatro partes. Dos de ellas tratan sobre la producción y el reciclado del titanio para poner de manifiesto la potencialidad del este material de cara a su uso en construcción. Una tercera parte se centra en un trabajo de análisis realizado previamente relativo a la viabilidad del titanio como material de construcción (González, 2011). La última parte se dedica a los revestimientos y uso de TiO_2 como material fotocatalítico. En esta parte se habla de los distintos métodos de revestimiento o inclusión del dióxido de titanio para aprovechar su propiedad fotocatalítica. Por otra parte, se realiza una búsqueda de los posibles efectos secundarios o tóxicos del uso del TiO_2 , pues es un importante tema a tener en cuenta a la hora de introducir este en nuevas aplicaciones. Por último, se realiza una base de datos con materiales con los que ya se usa el TiO_2 y con algunas empresas importantes que también lo usan en sus productos.

Por consiguiente, las conclusiones del estado del arte, nos sitúan en el punto de partida para comenzar y completar el desarrollo de la tesis.

2.1 PRODUCCIÓN DE TITANIO

La producción de titanio se está intentando optimizar en los últimos años. Se ha pasado de usar tan solo el proceso de Kroll a considerarse multitud de nuevos procesos o mejoras en este, pues la producción ha aumentado notablemente. En China, por ejemplo, se ha multiplicado por doce desde 2003 a 2010 (Chunxiang et al., 2011).

Tabla 3. Métodos emergentes en la producción de titanio (adaptado de Esteban et al., 2011 y completado con Chunxiang et al., 2011, Froes et al., 2007; Zhang, 2011; Seetharaman et al., 2014 y autores propios)

Forma obtenida	Proceso	Nombre y/o autor/es
Bloque de polvo	Electrólisis de TiO_2 parcialmente sinterizado en CaCl_2 fundido	FCC Cambridge
Espanja	Reducir TiCl_4 por H_2	CSIR (S. Africa)
Partículas	TiO_2 en reactor de vibración e I_2	MIR Chem
Ti líquido o barra	Electrólisis de vapor de TiCl_4	GTT s.r.l. (Ginatta)
Ti líquido	Electrólisis de escoria de Ti	QIT Quebec Fe & Ti
Polvo compacto	Electrólisis con Ca y reducir TiO_2	EMR / MSE (Okabe)
Polvo compacto	Reducir TiO_2 en Ca	Preform Reduction
Polvo, esponja	Reducción calciotérmica de TiO_2	OS (Ono / Suzuki)
Polvo	Reducir vapor de TiCl_4 con Na	Amstrong (ITP)
Polvo	Reducir haluro de Ti en H_2 fluido	SRI International
Polvo	Plasma de TiCl_4 con hidrógeno	Idaho Ti Technologies
Polvo	Reducir en gas (Ca) vapor de TiCl_2	Vartech, Idaho
Polvo	Reducir quím.-mec. TiCl_4 líquido	Idaho Res. Found.
Polvo	Reducción directa electrolítica	DuPont & MER Corp.
Polvo	Kroll modificado con escoria de Ti	HDH (ADMA Group)
Polvo	Electrólisis de TiO_2 en CaCl_2	BHP Billiton- Polar
Polvo	A partir de TiCl_4 o sulfatos	Millenium Chemical
Polvo	Similar a Kroll a baja temperatura	TiRO (Doblin et al., 2012)
Líquido	Reducir TiO_2 aluminotérmicamente	DMR
Desconocida	Reducir TiCl_4 con Mg o Na con plasma de argón	Tresis
Espanja	Reducir subcloruros de Ti en magnesio-térmicamente en reactor	Subhalide Reduction (U. Tokio)
Líquido	Electrólisis TiO_2 en sales fundidas	MIT
Líquido	Reducir aluminotérmicamente TiO_2	Universidad Aachen
Líquido	Reducir TiO_2 en escoria fundida	ESR U. Toyohashi
Polvo	Reducir TiO_2 con C y ánodo de TiO_{1-x} electrodeposición de Ti	U. Beijing
Polvo	Materia prima de bajo coste	Dynamet Technology
Polvo	Reducir TiCl_4 en Ca líquido disuelto en CaCl_2	JTS (Japón)
Polvo	Absorción/desorción con H_2 de escorias de Ti	MHDH (China)
Polvo	Desproporción de TiCl_4 en MgCl_2	U. de Tokio
Polvo	Combustión de TiO_2 y Mg en Ar	RASOM (Won et al., 2010)

El coste de la producción del titanio desde la extracción, pasando por un gran número de pasos hasta el acabado final, puede ser unas diez veces mayor que el de otros materiales similares usados para la fachada, como por ejemplo el del aluminio (Chunxiang et al., 2011). Por lo tanto, reducir este coste es uno de los principales objetivos por los que se buscan nuevos métodos. En la Tabla 3 de este apartado se relacionan algunos de los métodos emergentes sobre la producción de titanio que reafirma esta tendencia.

Por los últimos avances se observa que las tecnologías más punteras y las más prometedoras en la producción del titanio son las que usan polvos en vez de esponja. Sin embargo, con estos existe el problema de la dificultad de alcanzar un alto grado de fiabilidad, necesario para aplicaciones aeronáuticas, pero la industria de la construcción de fachadas o estructuras no sería tan exigente (Esteban et al., 2011). La morfología de los polvos es distinta según la forma en que se obtienen y también tiene características diferentes.

Además de poder reducir costes con el proceso de extracción del titanio, también se estudian mejoras para su procesado o alguno de los pasos necesarios para su extracción. El instituto para metales no férreos del noroeste (NIN) en China está trabajando también en reducir el coste con un proceso de hidruro/dehidruro (HDH) para conseguir polvo a partir de esponjas, lingotes o desechos (Froes et al., 2007). Otra técnica puntera, que ayuda a reducir costes, es el torneado en estado de fusión (Chunxiang et al., 2011).

En estudios anteriores se considera que el mejor reductor es el calcio y que la electrólisis directa de TiO_2 tiene éxito y podría reducir costes, aunque también el procesado de rutilo sintético es influyente (Zhang et al., 2011). En 2013, se estudia un proceso para recuperar Ti, y otros, de concentrados de titanomagnetita Fe_2TiO_4 , que podría ser un nuevo proceso (Chen et al., 2013). Pero a pesar de haber tantas propuestas e investigaciones en marcha, aún es difícil sustituir alguna de ellas por el proceso de Kroll, pues aún se necesitan mejorar varios aspectos (Seetharaman et al., 2014).

2.2 RECICLADO DE TITANIO

De igual modo, los estudios sobre el reciclado del titanio están llevándose a cabo en paralelo con los estudios de procesos de extracción. De hecho, las mejoras en el reciclado del titanio reducirían el coste de producción.

Además de las propuestas de Zhang y otros sobre fundir titanio en solera fría mediante haz de electrones para su reciclado (Zhang et al., 2008) o usar la escoria del titanio de su producción (90 % de este) u otros desechos de titanio al comienzo de su procesado reciclando también desechos de cloruro (Zheng y Okabe, 2007 y 2008), ha habido más estudios y propuestas en los últimos años, los cuales se describen a continuación.

Entre los procesos emergentes de producción de titanio podemos encontrar algunos que usan escoria de titanio, por lo que también podrían considerarse procesos de reciclado. Dentro de estos, están el proceso de la empresa QIT Quebec Fe & Ti del Grupo Rio Tinto, que realizan la electrólisis de escoria de titanio (Esteban et al., 2011). También están el HDH del Grupo ADMA y el MHDH de China, que son similares al proceso de Kroll y usan escoria de Ti.

En 2015 Taninouchi propone para su técnica de cloración con desechos de titanio y cloruros, utilizar un mediador para la reacción en una sal fundida (Taninouchi et al., 2015). Se experimenta con SmCl_3 (tricloruro de samario) en cloruro de magnesio (MgCl_2) y con estos se consigue clorurar el Ti y transformarlo en TiCl_4 . A su vez, el producto SmCl_2 obtenido se regenera en SmCl_3 con FeCl_2 de nuevo para seguir el ciclo. El MgCl_2 , que ya es un producto de desecho en el proceso de Kroll, también se reciclaría o se reusaría.

También muy recientemente, se propone en China recuperar los desechos de titanio o de sus aleaciones por hidrogenación y sinterizado híbrido (Pan et al., 2015). En esta investigación se activa el titanio bajo atmósfera en vacío y bajo H_2 puro obteniendo el Ti hidrogenado que posteriormente se sinteriza, disminuyendo la cantidad de hidrógeno y consiguiendo una proporción similar a la del titanio de desecho. Este proceso sería más económico que el fundido en solera fría mediante haz de electrones o el proceso de refundido en arco en el vacío (VAR), pero aún está en estudio.

2.3 VIABILIDAD DEL TITANIO COMO MATERIAL DE CONSTRUCCIÓN

En este apartado se resume el estudio de la tesina sobre la viabilidad del titanio como material de construcción para fachadas, por considerar que ha sido el documento base para realizar esta tesis (González, 2011).

Con tal fin, se analizan, por una parte, las posibilidades que tiene el titanio de usarse como material de construcción. Concretamente, se comienza analizando sus propiedades y relacionando éstas con las propiedades que se requieren para cada función en el ámbito de la construcción y, particularmente, en los revestimientos exteriores o fachadas. Se estiman y comparan, además, las ventajas y desventajas de la sustitución de otros materiales para fachadas por el titanio.

Según la base de datos de materiales CES de la universidad de Cambridge, programa informático creado en esta, el titanio puro no se utiliza normalmente en construcción. Sin embargo, las aleaciones de titanio sí han sido utilizadas. En el apartado de antecedentes históricos se muestra una breve descripción sobre las aleaciones del titanio y una lista de sus propiedades para tener una idea sobre la incorporación de este material dentro de los elementos de algunos tipos de fachadas.

2.3.1 Análisis de propiedades de las aleaciones de titanio

Si nos fijamos en las propiedades de las aleaciones de titanio, podemos ver que muchas de ellas son adecuadas para su uso en fachadas o en la intemperie. Sus propiedades mecánicas y su resistencia térmica son relativamente altas. No se puede considerar un aislante, pero es alta en comparación con otros metales, como por ejemplo el aluminio.

Además, no es inflamable, algo importante para su uso en fachadas y destacado en muchas normativas de edificación. Es permeable al agua, al aire y muy resistente a las heladas. Su absorción acústica es pobre, pero esto no tiene porqué ser un problema, pues normalmente la absorción acústica no se requiere para la cara externa de las fachadas, si no en interiores y se puede

conseguir con capas de otro material absorbente acústico. Sin embargo, sí es buen aislante acústico, también positivo para una fachada.

El titanio, además, es fácilmente maleable y se puede soldar, por lo que se pueden crear formas complicadas con él.

Adicionalmente, su durabilidad frente a agentes externos es excelente en muchos casos, exceptuando los ácidos y los álcalis fuertes donde es aceptable. Quizá la resistencia al desgaste pueda ser un problema pues se recomienda un uso limitado. El titanio, aunque reactivo, es muy resistente a la corrosión ya que con solo una fina capa de óxido en su superficie los procesos de oxidación se anulan, además, esta capa no sólo tendría propiedades protectoras, si no que una capa de dióxido de titanio añadiría más ventajas al titanio, ya explicadas en este trabajo.

Una característica importante del titanio es su temperatura máxima de servicio que está entre 297 °C y 697 °C. Por esta razón, se usa como material para las hélices de las turbinas de aviones.

El titanio y sus aleaciones tienen una conductividad eléctrica alta y sus coeficientes de expansión térmica son bajos. Esto es importante para los muros cortina pues serían necesarios menos selladores, puesto que el del vidrio también tiene una expansión térmica baja, por lo que es muy compatible. De igual modo le pasa si se combina con hormigón.

Por otra parte, es un material que puede ser reciclado, aunque en 2010 según el programa CES de Cambridge solo se recicló aproximadamente la cuarta parte. La razón de esto puede ser la cantidad de energía que es necesario utilizar en su reciclado y, por consiguiente, su alta huella de CO₂.

El inconveniente principal del titanio es su alto coste de producción. Es considerado un metal caro, a pesar de estar entre los siete metales más abundantes en la tierra; por lo tanto, su precio no se debe a la escasez, sino a que la obtención del titanio a partir del dióxido de titanio con el proceso de Kroll (utilizado comúnmente hasta ahora) requiere mucha energía y es muy caro. También el aluminio fue considerado inicialmente un material de lujo, con el cual se hacían cuberterías. Se puede prever un análogo comportamiento para

el titanio. Su precio se podría reducir y en un futuro podría ser un material que se use tan asiduamente como el aluminio hoy en día. Por otro lado, el precio del titanio es bastante inestable y no se puede, de momento, asociarle un precio característico, como se muestra en la Figura 12 (desglose de los diferentes tipos de titanio y aleaciones y sus precios) su precio oscila entre 22 y 67 euros por kg, si embargo se trata solo de una estimación. Pero aunque el precio de titanio puede ser un problema, se puede, sin embargo, ahorrar en costes de mantenimiento en comparación con otros metales. Además, a pesar de su precio, el uso del titanio está creciendo impulsado por sus propiedades.

Figura 12. Gráfica realizada con el programa de selección y base de datos de CES de la universidad de Cambridge representativa de los precios del titanio y sus aleaciones en el eje vertical y el módulo de elasticidad en el eje horizontal

El mercado de titanio es bastante considerable, el 95 % del titanio mineral se usa para hacer dióxido de titanio y el otro 5 % para metal, carburos u otros productos químicos (Dietz, 2014).

2.3.2 Contraste de propiedades con gráficas de CES

A continuación se analizan y contrastan más detenidamente algunas de las propiedades de las aleaciones del titanio en comparación con otros materiales de construcción para fachadas mediante la elaboración de gráficas con el programa CES de GRANTA.

2.3.2.1 Punto de fusión elevado

El titanio tiene un punto de fusión muy alto (1660 °C), lo que lo hace muy resistente al fuego y tarda en perder sus propiedades mecánicas. En la gráfica de la Figura 13 se puede ver la diferencia del titanio con otros materiales de construcción en relación con el punto de fusión.

Figura 13. Gráfica realizada con el programa de selección y base de datos de CES de la universidad de Cambridge representativa de los puntos de fusión de algunos materiales de construcción en comparación con las aleaciones de titanio (los distintos colores se refieren a cada uno de los grupos de materiales)

2.3.2.2 Dureza elevada frente a densidad

Figura 14. Gráfica realizada con el programa CES de la relación densidad/dureza para distintos metales usados en la construcción (el color rojo se refiere a metales no ferríticos y el azul a ferríticos)

Según el programa informático CES de GRANTA, el titanio es uno de los miembros del trío de aleaciones ligeras junto al aluminio y el magnesio.

Figura 15. Gráfica realizada con el programa de selección y base de datos de CES de la universidad de Cambridge de los metales utilizados en construcción más ligeros, entre ellos se encuentra el titanio

Figura 16. Gráfica realizada con el programa de selección y base de datos de CES de la universidad de Cambridge de los metales que tienen una dureza mayor que el titanio (el color rojo se refiere a los metales no ferríticos y el azul a metales ferríticos)

Un punto muy importante a destacar es que el titanio presenta una resistencia y dureza excepcional en relación con su densidad. La Figura 14 muestra la relación dureza/densidad para algunos materiales de construcción. En la Figura

15 se muestran las aleaciones de metales que son más ligeras que las aleaciones de titanio: aleaciones de aluminio, aluminio puro y aleaciones de magnesio. En cuanto a los que tienen más dureza que el titanio (Figura 16), se tratan de: aleaciones de tungsteno, hierro colado, y acero con baja, media y alta cantidad de carbono.

2.3.2.3 Conductividad térmica reducida

El titanio presenta una conductividad térmica baja en relación con otros metales. En la Figura 17 se muestra una comparativa de esta propiedad para diferentes metales y aleaciones. En ella se puede ver claramente que el titanio es el metal, de los usados en construcción, que presenta la más alta resistividad térmica debido a su bajo coeficiente de conductividad térmica. Por esta razón, es tan interesante para la sustitución del aluminio usado actualmente para la estructura de los muros cortinas. El aluminio tiene un coeficiente de conductividad térmica hasta 50 veces más alto que el titanio, lo que significa que presenta unas pérdidas térmicas por conducción mucho más elevadas.

Figura 17. Gráfica realizada con el programa de selección y base de datos de CES de la universidad de Cambridge de metales y su resistividad térmica en relación con el titanio

2.4 DIÓXIDO DE TITANIO

2.4.1 Revestimientos

En los últimos años se ha incrementado de forma considerable el uso del TiO_2 en revestimientos debido a su función fotocatalizadora. De 1995 a 2003 se triplicó el número de publicaciones sobre TiO_2 y el número de estas sobre TiO_2 como fotocatalizador incluso superó el triple. En la gráfica de la Figura 18 se puede apreciar claramente este crecimiento (Carp, 2004).

Figura 18. Gráfica de representación del aumento cronológico de publicaciones relacionadas con el dióxido de titanio (adaptada de fuente: ISI-CD) (Carp, 2004)

Los materiales con TiO_2 pueden fotodegradar muchos compuestos como compuestos halogenados, hidroxilados, sulfurados, con silicio, aldehídos, cetonas, derivados halogenados con ácido carboxílico, inorgánicos (NO_x , O_3), orgánicos ($\text{NO} + \text{BTEX} + \text{SO}_2$) e hidrocarburos (Faraldos et al., 2012).

Los revestimientos de TiO_2 también se han usado por su aspecto estético. El fenómeno óptico dependiente del ángulo que permite ver diferentes colores mirando desde distintas direcciones es muy interesante sobre todo para automóviles (Guo et al., 2009).

Existen artículos muy actuales sobre revestimientos de dióxido de titanio como fotocatalizador, como, por ejemplo, uno en 2013, donde se publican desde su nanoestructura hasta sus propiedades funcionales (Costa et al., 2013).

Tabla 4. Métodos para recubrimientos de TiO₂ en otros materiales o elementos

Método / técnica	Observaciones
Anodizado	Simple y económico / Solo con Ti metálico o aleaciones
Oxidación térmica	Solo Ti / en atmósfera de CO y en aire (Narushima et al., 2015)
En líquido	Sinterización con tratamiento químico de la suspensión
Sol-gel	Dip-Coating, Spin-Coating, Slip-casting, etc.
Vapor	Evaporación, DOMS/PDCMS Sputtering (Lin et al., 2013), CVD
Doctor Blade	Buena uniformidad, no se desecha material
Enrollado	Fijado con un rodillo
ALD	Control de espesor en 3D a escala atómica (Lee et al., 2013)
Inkjet Printing	Limpio, elegante, control espesor, estampar (Dzik et al., 2010)
Spray en frío	Evita que la anatasa se transforme en rutilo (Shen et al., 2015)
Lechada Fotocat.	Con cemento y resina, mediante percolación, pavimentos
Spray Fotocat.	Emulsión con base acuosa, rodaduras nuevas en caliente
Sprays APS, SPS	Atmosférico (Bordes et al., 2013) / suspensión (Bannier et al., 2011)
Lámina asfáltica	Impermeabilizante autoprotegido con gránulos de anatasa
Pinturas en polvo	Sobre cualquier envoltente metálica, etc. E.mín. 100 µm
Pinturas / esmaltes	Sobre todo para interiores, al agua, ultralavables

En la Tabla 4 se relacionan métodos para revestimientos de TiO₂, los cuales influyen en las propiedades finales del material (Albiter et al., 2010).

También existen muchas patentes relacionadas, como se puede ver en el resumen realizado por Paz (2010). En este destaca que se espera en el futuro un mayor interés y conocimiento por los consumidores finales (Paz, 2010).

2.4.2 Toxicidad

Debido al relativamente nuevo y creciente uso del dióxido de titanio como fotocatalítico en construcción y otros ámbitos, no se ha estudiado su efecto tóxico para el ser humano y para el medio ambiente hasta hace poco.

La ficha internacional de Seguridad Química sobre el dióxido de titanio (rutilo) del Instituto nacional de seguridad e higiene en el trabajo del Gobierno de España advierte que se debe evitar la exposición e inhalación al polvo disperso, por eso se limita su concentración en áreas de trabajo según varios organismos ya citados en los antecedentes. También se alerta de que pueden enrojecerse los ojos sin el uso de gafas. Como cancerígeno tiene la categoría 3A (DFG, 2009) y la A4 según la ACGIH, en 2001, lo que significa que no es clasificable como carcinógeno, pero sí existen sospechas que aún no pueden ser refutadas.

El TiO_2 se usaba principalmente en pinturas usadas en el exterior como blanqueador, como ya se mencionó antes, pero el problema es que estos pigmentos se pueden presentar también en el rango de nanopartículas. Estas nanopartículas se liberan de las fachadas y pueden llegar a aparecer en aguas naturales (Kaegi et al., 2008). Al igual que con las fibras de asbesto, cuyo uso en edificación está ahora prohibido en muchos países, las nanopartículas podrían ser perjudiciales para la salud. Para evitar esto se investiga y analiza su concentración en las fachadas, en el agua residual de estas y en aguas de lluvia, pues es probable que esta concentración influya en la toxicidad. Se pretende estudiar si realmente las nanopartículas están presentes en el medio ambiente, en este caso en el agua, y si su concentración es tóxica, pues con un ensayo realizado con nanopartículas de plata, se comprueba que éstas son más dañinas incluso que el nitrato de plata frente a la actividad fotosíntesis (Kaegi et al., 2008). Por esta razón, también es importante analizar y valorar la toxicidad de otros nanomateriales, en especial para esta tesis las nanopartículas de TiO_2 , a la hora de prescribir estos productos para materiales y sistemas constructivos que forman parte de nuestro entorno. Sin embargo, a pesar de intentar aceptar la hipótesis de que las nanopartículas de TiO_2 desencadenan mecanismos tóxicos, no se llegó a demostrarla (Behra, 2010).

Por otra parte, estudiando la diferencia entre la toxicidad del TiO_2 dependiendo del tamaño y área de superficie, se concluyó que la anatasa de aproximadamente 10 nanómetros o nanotubos de 35 x 200 nanómetros no eran más tóxicas o dañinas para el pulmón que partículas de 300 nanómetros, por lo tanto tampoco el área superficial sería influyente en la toxicidad (Warheit et al., 2006). No se pudo constatar, además, la diferencia entre el tamaño de partículas en otro trabajo de Adams y colaboradores, donde se estudia el efecto eco-tóxico del TiO_2 (Adams et al., 2006). Sin embargo, en 2009, se pudo observar que algunas formas y tamaños de las partículas de TiO_2 , probadas en ratones, pueden resultar tóxicas (Hamilton et al., 2009), por lo que es conveniente testar cada nueva forma y tamaños de las partículas a usar.

En la guía práctica de la AIF (Asociación Ibérica de Fotocatálisis) se citan varios estudios en los que no se hallaron pruebas concluyentes de que el TiO_2 esté relacionado con el cáncer de pulmón en humanos, aunque sí en ratas. Por otra parte, muchos estudios no han encontrado efectos adversos o estos han sido irrelevantes (Faraldos et al., 2012). Además, según la AIF en una entrevista realizada para TVE, los nitritos y nitratos que se forman después de la reacción fotocatalítica y que se dispersan con las aguas pluviales, son despreciables, por lo tanto no sería peligroso. Pero también se observa en 2010, que el O_3 puede ser formado en presencia de los radicales nitratos formados a partir de los NO_x descompuestos por el TiO_2 en presencia de luz (Monge et al, 2010) y posteriormente descomponerse de nuevo con el TiO_2 .

Además de la inhalación, también se puede acceder a las partículas por la ingestión, pues el TiO_2 también se usa en alimentos, sobre todo como blanqueador permitiéndose por la FDA, siempre que no se excedan unos límites específicos, y también por la vía dérmica, pero estudios demuestran que no penetran la capa córnea. Las nanopartículas de TiO_2 pueden acumularse en la sangre, hígado, bazo, riñones o cerebro tras la absorción pulmonar o la vía gastrointestinal, pero se ignora en qué medida. En resumen, aún se necesita realizar muchos más estudios para resolver varias incógnitas (Shi et al., 2013).

2.4.3 Materiales con TiO₂

Recientes estudios y proyectos de investigación han demostrado que el uso de TiO₂ en los aditivos, adiciones o en la superficie de algunos materiales de construcción contribuiría a la reducción de los compuestos orgánicos volátiles. Desde entonces, muchas empresas fabricantes de materiales han considerado esta cuestión y trabajan desarrollándola (Tabla 5).

Los sustratos más utilizados para soportar el TiO₂ se basan en el SiO₂, vidrio, sílice fundida y cuarzo. También se han usado metales (acero inoxidable, aluminio, titanio), materiales cerámicos (azulejos y baldosas autolimpiables), zeolitas y plásticos (Candal et al., 2001). Resulta interesante tener en cuenta que el área superficial y la fase de la película, cruciales para su actividad fotocatalítica, también dependen del sustrato. Además, existen técnicas que mejoran o modifican la actividad fotocatalítica como el dopado con platino, que puede modificar la proporción de las fases (anatasa, rutilo, brookita) (Candal et al., 2001). Por otra parte, también se puede disminuir la actividad fotocatalítica si existen sustancias extrañas en el TiO₂ y la migración de iones desde el sustrato afecta sus propiedades.

En el caso de los sustratos basados en SiO₂, existe una gran adherencia gracias al sinterizado entre el catalizador y el vidrio. La temperatura para realizar el tratamiento térmico está limitada a unos 500 °C con borosilicato y a 1100 °C con cuarzo. Hay que tener en cuenta que la temperatura de transición anatasa-rutilo se incrementa si el soporte es vidrio. Su utilización en fibras ópticas resulta muy interesante, pues la luz también se propaga en su interior aumentando el área superficial y, por tanto, su actividad fotocatalítica y aunque la adhesión al TiO₂ no es buena, se mejora mucho utilizando un sistema con dos capas por sol-gel creado por Anderson y colaboradores (Candal et al., 2001), realizando un tratamiento térmico a la primera capa a una temperatura de 800 °C y a la otra a 300 °C. Otros sustratos estudiados fueron esferas huecas de vidrio para eliminar manchas de petróleo, arena, gel de sílice o vidrio conductor.

En cuanto a los metales, comentar que sobre el acero se obtiene menor actividad fotocatalítica que sobre el vidrio y, además, la oxidación del metal

supone un problema porque la película es microporosa. En el caso del aluminio ocurre algo parecido, su vida útil se acorta debido a la corrosión. Sin embargo, el titanio es resistente a la corrosión electroquímica y se han realizado ya varios estudios al respecto. Por ejemplo, se probaron fotoelectrodos realizados por la técnica de sol-gel y por oxidación térmica a 500 °C durante 5 horas con los que se consigue buena actividad fotocatalítica, pero a 300 °C no se consiguió (la masa de la película no era suficiente) (Candal et al., 1999).

Las aplicaciones y efecto del dióxido de titanio como revestimiento han sido estudiadas por Chen y Xu (2012), con cemento, hormigón, papel para empapelar, porcelana o perfiles de PVC con el fin de ser respetuosos con el planeta, considerando que para que un material sea ecológico debe ser compatible con el medio ambiente y con la salud (bajo consumo, libre de polución, multifuncional, reciclable) y no se deben usar formaldehídos, disolventes halogenados o hidrocarburos aromáticos durante su producción. Pero, además, ha de cumplir los requisitos mecánicos, de función y de durabilidad. Generalmente los materiales con TiO_2 reducen el consumo de recursos, son resistentes al agua, al fuego, no son tóxicos y hacen que el edificio mejore en términos de seguridad y confort, cuidando la salud humana (Chen y Xu, 2012).

El TiO_2 se combina o añade a pinturas, tejas, vidrio, plásticos, paneles de aluminio, papel, persianas y, en construcción de vías, como paneles acústicos, túneles, señales de tráfico, farolas, etc. (Guo et al., 2009). Sin embargo, en 2009, Guo et al. (2009) publicaron un artículo sobre materiales basados en TiO_2 . En este se manifiesta que a pesar del brillante potencial de estos (fotocatálisis, superhidrofilia, absorción de radiación ultravioleta, autolimpieza, antibacteriano, anti-vaho...), aún se debe investigar sobre cómo mejorar algunos problemas (Guo et al., 2009).

Estos son aspectos a considerar al aplicar materiales con dióxido de titanio:

- En primer lugar hay que tener en cuenta si las propiedades cambian a la hora de añadir este compuesto al material de construcción tradicional y en qué medida (si afectan a las funciones propias): la durabilidad o estabilidad del soporte se puede ver afectada por el TiO_2 . De igual

modo, prever si se descompondrían involuntariamente a causa del TiO_2 algunos compuestos orgánicos incluidos en el sustrato en algunos edificios (como, por ejemplo, pinturas orgánicas).

- Adicionalmente, el rendimiento fotoactivo puede reducirse a causa de “venenos” para la fotocatalisis. Por ejemplo, la fotodescomposición del benceno, tolueno, etilbenceno y xileno (BTEX) se promueve en presencia de NO (óxido nítrico), sin embargo, la conversión de NO es inhibida en presencia de NO_2 (dióxido de nitrógeno), BTEX y SO_2 (dióxido de azufre). También la influencia del tolueno en el coeficiente de reacción del benceno es alta, pero la influencia de este en el tolueno es baja. Para mejorar el rendimiento, se proponen también diferentes ideas: incrementar la sensibilidad del TiO_2 a la luz visible, implantación de iones, composite de semiconductor, deposición sobre un metal noble, fotosensibilización, etc. (Zhang et al., 2007).
- Otro problema es encontrar métodos eficaces de regeneración cuando se desactiva el TiO_2 por causas como deposición de sustancias que no se pueden descomponer fácilmente. Se ha propuesto la regeneración térmica, el aire húmedo fluido sobre el catalizador, el lavado con soluciones alcalinas o purga de O_3 en presencia de vapor de agua (Guo et al., 2009), pero aún existen dudas al respecto.
- Hay también que tener en cuenta la porosidad del sustrato donde se aplica el dióxido de titanio, pues ha de permanecer limpio. También se debe optimizar la disposición de las superficies fotocatalíticas para una mayor exposición a la radiación solar (de Dios et al., 2014). Además, por este motivo, también parece más razonable económicamente el uso del dióxido de titanio solo en las partes del material que estén expuestas al sol y no distribuirlo en todo el material, por esta razón los revestimientos parecen más eficientes que las inclusiones.

En general, la completa eficiencia de la aplicación de dióxido de titanio como un descontaminante requiere condiciones óptimas de humedad, temperatura, radiación lumínica y limpieza, por lo que se necesita aún más investigación y desarrollo en este campo.

Tabla 5. Distintos materiales o elementos constructivos más revestimiento de TiO_2 estudiados o comercializados recientemente

Material o elemento	Tipo de inclusión de TiO_2	Aplicaciones en arquitectura	Referencia, Marca o Empresa
Aluminio	Sol-gel (dip-coating)	Fachadas	Japón (Ikeno et al., 2002)
Acero	Sol-gel, SPS	Fachadas	ITC (Bannier et al., 2011)
Asfaltos	Mezcla percolada / Spray / Slurry	Pavimentos, túneles, puertos	AIF (Almazán y Rovito, 2012)
Betún	Cubierta de granos	Impermeabilización	ICOPAL
Cemento, mortero u hormigón	Principio activo TX, en la dosificación, capa con pipeta	Fachadas, estructuras, juntas, solados	Italcementi, Mitsubishi M. Co., (Aguilar, 2013), (Smits et al., 2013), (Hüsken et al., 2009)
Cerámica, baldosas y ladrillos	Revestimiento, Suspensión coloidal de SiO_2 y NP de TiO_2 , solución con spray	Fachadas, cubiertas, solados, alicatados	FOTOCER (Bordes et al., 2007), (Albert y Gareis, 2006), (Graziani et al., 2013 y 2014)
Vidrio	Sol-gel	Acristalamientos	(Miller et al., 1999), (Watanabe et al., 1999)
Madera	Pigmentos	Fachada, muebles	(Forsthuber et al., 2010)
Papel	Mezcla en matriz	Decoración	(Iguchi et al., 2003)
Piedra	Sol con spray	Fachadas, muros	(Pinho et al., 2012), (Smits et al., 2013)
Pinturas	Mezcla con pintura	Varias	+bio-Nox® ADAPTA
Polímeros	Mezcla y sonicación	Fachada, cubierta	(Paschoalino et al., 2006)
Titanio	Sol-gel / Oxidación T.	Fachada	(Candal et al., 1999)
Yeso	Mezcla TiO_2 dopado	Paredes interiores	(Yu y Brouwers, 2013)

En 2002, Ikeno propuso añadir una capa de 30 nm de TiO_2 a placas de aluminio de pureza 99,99 % y anodizadas. La adhesión y la morfología se confirmaron con microscopía electrónica por filtración de energía. Las muestras exhibían cristales de 12 nm, anatasa y fotocátalisis, pero la morfología afectaba esta actividad fotocatalítica (las superficies lisas eran mejores que las afectadas por rayados o marcas). Otra cuestión observada fue que la capa de anodizado evitaba que entrara Ti en el Al (Ikeno et al., 2002).

Con respecto a los revestimientos de TiO_2 en acero, se conoce que son más eficientes sobre acero inoxidable porque la capa puede ser porosa y pueden aparecer problemas de corrosión. Se han realizado de múltiples formas como dip-coating (Yu et al., 2003), pero cabe destacar un estudio reciente en el que se obtiene una capa por spray de plasma en suspensión (Bannier et al., 2011). También se realizó un estudio de sprays de plasma atmosférico (APS) para estudiar sus propiedades y microestructura con sustrato de acero inoxidable austenítico obteniendo buenos resultados (Bordes et al., 2013).

En relación con asfaltos para pavimentos rodados existe una tipología donde se rellenan los huecos de la mezcla bituminosa convencional con una lechada especial con TiO_2 , cemento, agua, carga mineral y fibras. Esta capa mejora también la durabilidad, pues tiene buena capacidad mecánica y resistencia a productos químicos. También refleja más los rayos solares (Efecto Albedo) por ser de un color más claro y reduce el sobrecalentamiento. Sin embargo, hay que cuidar que no se pierda textura para obtener una buena adherencia neumático-pavimento, que puede ser mejorada con un granallado. También se pueden pulverizar pavimentos existentes con spray fotocatalítico, que es más barato pero tiene menos durabilidad. Actualmente se investiga para emplear emulsiones tipo slurry (Almazán, 2012; Almazán y Rovito, 2012).

Un ejemplo de empresa que recientemente ha creado materiales con TiO_2 es ICOPAL, que se dedica a la fabricación de sistemas de impermeabilización bituminosa y sintética. En una publicación de internet del *Centre National de la Recherche Scientifique* (Caracterización de la fase de gas contaminado en contacto con materiales fabricados por ICOPAL, 2010) se muestran los resultados obtenidos tras estudiar la diferencia en la reducción de NO_x en el

aire ($\text{NO} + \text{NO}_2$) en una superficie de betún de 400 cm^2 en presencia y ausencia de granos que contienen TiO_2 . Estos demuestran la actividad fotocatalítica de ICOPAL.

La empresa FYM Italcementi Group ha investigado y publicado varios proyectos pioneros con TiO_2 y actualmente comercializa todo tipo de productos derivados del cemento, como hormigones y morteros con su llamado principio TX active®. En un estudio surgido en el marco de la realización de un Trabajo Fin de Máster, se incluyen 5 %, 10 % y 15 % de TiO_2 (relativo al peso del cemento) en morteros con cementos siderúrgicos y puzolánicos. Ni las resistencias mecánicas ni la absorción se vieron afectadas, sin embargo, cuanto más TiO_2 el mortero era más seco, llegando a segregarse, por lo que se aconsejaba añadir plastificante (Aguilar, 2013) o intercambiar la cantidad de TiO_2 por la misma de arena y estudiar si la consistencia mejoraría. Por otra parte, se han realizado también revestimientos superficiales que han tenido buenos resultados (Smits et al., 2013). Otra empresa (Mitsubishi Materiales Corporation) ha trabajado con productos fotocatalíticos basados en cemento (Hüsken et al., 2009) obteniendo buenos resultados.

El TiO_2 también se ha incluido en productos cerámicos como baldosas cerámicas (Albert y Gareis, 2006) u otras superficies cerámicas como en el proyecto FOTOCER, con la ayuda de otras capas de SiO_2 (Bordes et al., 2007). Otro estudio fue realizado con ladrillos cerámicos con un revestimiento de dos soluciones acuosas de TiO_2 con porcentajes distintos. En este se pudieron comprobar propiedades como efecto anti-algas, durabilidad o autolimpieza (Graziani et al., 2013 y 2014).

En relación al vidrio, se puede afirmar que este ha sido el material más estudiado y usado como sustrato del TiO_2 . Se comenzó por su efecto autolimpiante que resultaba ser un gran avance para el mantenimiento de muros cortina o grandes acristalamientos muy usados en las últimas décadas. Además, se comprueba que la adherencia y más tarde, la fotocátalisis, son muy eficientes con este tipo de sustrato. Se han realizado muchos estudios con vidrios (Miller et al., 1999; Watanabe et al., 1999; Portela, 2008; etc.).

También podemos encontrar el uso de TiO_2 con sustrato de madera como capa transparente protectora en ambientes exteriores con buenos resultados (Forsthuber et al., 2010).

Incluso se ha diseñado un papel que contiene TiO_2 con una matriz de fibra inorgánica. El TiO_2 se mezcla en una matriz (con fibras cerámicas) por un sistema de poli-electrolito dual. Este papel consigue tener propiedades fotocatalíticas y además alta durabilidad física estudiada a través de su resistencia mecánica (Iguchi et al., 2003).

En pedra también se ha experimentado añadiendo SiO_2 y TiO_2 mejorando su abrasión propia. Se trataba de una capa realizada con spray de un sol-gel combinado con oligómeros de silicio (que mejora la polimerización en los poros), TiO_2 y un surfactante no iónico (n-octilamina para reducir la tensión capilar y evitar las grietas), que penetra en los poros de la piedra dolomítica, protegiéndola frente a la degradación por la cristalización de sales. Tras 30 ciclos de cristalización de NaSO_4 permanecía inalterada y sin tratar se degradaba generando polvo con solo tres ciclos. Además, también se comprobó que no se generan grietas (Pinho et al., 2013).

Asimismo, se realizan estudios sobre revestimientos de TiO_2 en o con polímeros. En el caso de Paschoalino, se realiza con dos soportes, polidimetilsiloxano (PFMS) y con poliéster orto-ftálico (OP), resultando ser este último más duradero (Paschoalino et al., 2006).

En el caso de Yu, se diseña un yeso con propiedades de purificación para interiores con TiO_2 dopado con carbono, que no requiere de luz ultravioleta para funcionar, sino que con luz visible también es fotocatalítico. Esta habilidad depende de la dosificación, pero también de propiedades físicas de la matriz como la porosidad, el área de contacto, la rugosidad, etc. Pero aún se ha de estudiar su durabilidad a largo plazo (Yu y Brouwers, 2013).

Sería de interés estandarizar los métodos de fotocatálisis con la ayuda de normas y sellos a nivel internacional y en España. Existe varias normas sobre ensayos, entre ellas la norma UNE-ISO 22197-1: 2012 y también normas japonesas para varias propiedades del TiO_2 , pero aún no son suficientes.

2.5 FOTOCATÁLISIS

El fenómeno de la fotocatalisis ocurre cuando un fotón con una energía $h\nu$ igual o superior al salto de banda del TiO_2 incide sobre el mismo (véase Figura 11), produciéndose el salto de un electrón (e^-) de la banda de valencia a la de conducción, generándose un hueco (h^+) en la primera (par electrón / hueco). Esto da lugar a radicales que producen la oxidación y la degradación de sustancias orgánicas (Bordes et al., 2007). De este fenómeno surgen las diferentes formas o pruebas para analizar el comportamiento fotocatalítico de los materiales.

2.5.1 Métodos de medición de la fotocatalisis

En la Tabla 6 se resumen varios de los métodos usados para estudiar el comportamiento de los materiales fotocatalíticos. Varios de ellos se basan en comprobar si se degrada un colorante orgánico, lo que significaría que de forma análoga se degradarían los contaminantes orgánicos u otras sustancias en presencia del semiconductor o fotocatalizador. Otros autores usan técnicas más complejas o realizadas a escala real con reactores que contienen gases contaminantes semejando el proceso que ocurriría en la realidad.

Tabla 6. Diversos métodos para la medición de la fotocatalisis

Test o método	Base	Instrumento medidor
Rodamina-B	Absorbancia tinte o colorante	Espectrofotometría
Azul de metileno	Absorbancia tinte o colorante	Espectrofotometría
Naranja de metilo	Absorbancia tinte o colorante	Espectrofotometría
Reactor	Gases contaminantes	Cromatografía de gases Espectroscopía infrarroja
"In situ"	Gases contaminantes	Quimioluminiscencia Estaciones móviles

2.5.1.1 Ensayos con rodamina-B

La rodamina-B es un compuesto orgánico que se degrada en contacto o en presencia de un fotocatalizador y luz ultravioleta, por lo que sirve para estudiar el fenómeno de la fotocatálisis mediante la espectrofotometría. Para realizar el test de la rodamina-B, nos fijamos en trabajos anteriores de Diamanti et al. (2011) en los cuales se utiliza. El procedimiento a seguir se muestra detenidamente en el apartado 4.1.7 Experimentación del comportamiento fotocatalítico del titanio más TiO_2 . En (Aslan, 2014) son comparados diversos test metodológicos con rodamina-B: test de la mancha, test de inmersión que se basa en el ISO 10678: 2010, test de inmersión-secado y test del anillo. El test de inmersión es el que mejor se adapta a materiales que no son porosos o muy poco porosos, por lo que se utiliza para el titanio anodizado.

2.5.1.2 Ensayos con azul de metileno

El azul de metileno o cloruro de metiltionina es un también un compuesto orgánico que se degrada en contacto o en presencia de un fotocatalizador y luz ultravioleta, por lo que al igual que con la rodamina-B podemos observar cómo se produce la fotocatálisis con un espectrofotómetro. En Bordes et al. (2007) se puede encontrar una explicación con la puesta a punto del método de análisis de recubrimientos sobre soporte cerámico: se utiliza el azul metileno para la determinación de la actividad fotocatalítica, que consiste en determinar la variación de la concentración de azul de metileno en una disolución acuosa en la que está sumergido el recubrimiento, cuando este está expuesto a la luz UV. Para este método se necesita un recipiente con la disolución en contacto con el ambiente, una lámpara UV y un espectrofotómetro para medir la absorbancia de la disolución.

El azul de metileno (en adelante AM) absorbe la radiación visible y esto permite el uso de la espectroscopia ultravioleta-visible para determinar la concentración de AM en la disolución acuosa. El AM también se puede degradar por fotólisis (con radiación ultravioleta), por lo que hay que realizar ensayos con el azul de metileno sin y con el fotocatalizador para ver si existen diferencias entre estos y tener en cuenta la degradación por fotólisis. Las medidas con el espectrómetro

UV-visible se realizan a una longitud de onda de 665 nm que corresponde al pico de máxima absorción de azul de metileno (Bordes et al., 2007).

En primer lugar se realiza la recta de calibrado que relaciona la absorbancia obtenida en el espectrómetro con la concentración de azul de metileno como muestra, para más tarde convertir las absorbancias obtenidas en concentración del AM, o viceversa, con la ayuda de la ley de Lambert-Beer, que dice que $A = \log I/I_0 = a \cdot c \cdot l$ (donde A es adimensional y es la absorbancia, a es el coeficiente de extinción específico en $\text{g}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$, c la concentración en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ y l la distancia que recorre la luz por la solución en cm).

Para la recta se preparan 7 puntos con disoluciones de concentraciones de 10 ppm y por debajo de esta hasta el 15 % (10 ppm, 8 ppm, 6 ppm, 4 ppm, 3 ppm, 2 ppm y 1,5 ppm). En el eje de abscisas se representan las absorbancias y en el de ordenadas la concentración. A bajas concentraciones se cumple la ley de Lambert-Beer y es un incremento lineal, la pendiente será el valor del coeficiente de extinción molar específico. Pero a concentraciones más altas las medidas son menos fiables.

Para el desarrollo experimental se preparan disoluciones de azul de metileno. Estas son de 10 ppm. La exposición a la radiación se realiza con una lámpara de arco de vapor de mercurio con tres potencias (400, 800 y 1200 W). La distancia de la lámpara a la disolución es de 65 cm. Se realiza en una cámara de insolación donde no pueda entrar luz parásita. Las probetas se mantienen durante un determinado tiempo en la oscuridad con el AM y se determina la concentración después de ese tiempo. Tras cada exposición a la luz UV se miden las muestras hasta obtener una concentración reducida (aprox. 15 %). La temperatura ambiente, de aproximadamente 30 °C, no cambia apreciablemente durante todo el ensayo (Bordes et al., 2007). Este método se ha utilizado también en el desarrollo de esta tesis, aunque ligeramente modificado.

2.5.1.3 Ensayos con naranja de metilo

En Han et al., 2009 se utiliza un método con naranja de metilo, que también es un colorante orgánico. Con este método se estudia la fotodegradación de

naranja de metilo en una celda de cuarzo bajo la radiación de luz ultravioleta. La eficiencia de la fotodegradación se monitoreó a 465 nm con una fuente de luz halógena. También en Liu et al., 2016 se usa naranja de metilo y se mide su absorbancia y/o degradación con espectrofotometría.

2.5.1.4 Ensayos con un reactor

Un ejemplo del uso de un test propio basado en un reactor se encuentra en Yu y Brouwers (2013). De igual modo se usa un reactor para medir la reducción de benzofenona en Albiter et al. (2010). Para estudiar la oxidación fotocatalítica de aguas residuales también se diseña un fotorreactor en 2005 (Pavas, 2005) o se diseña un sistema original como fotorreactor con lámpara con vapor de mercurio en Tuesta y Gutarra (2004). Ya en 1998 en Japón, se usa un reactor consistente en un recipiente sellado de vidrio borosilicatado para reacciones fotocatalíticas con dióxido de titanio con el fin de eliminar gas formaldehído (Noguchi et al., 1998). Incluso se analizan y comparan diferentes reactores usados previamente en diversos estudios (Mo et al., 2009).

En los métodos de reactores existen compuestos que facilitan el estudio como la descomposición de 2-propanol, que es modélica para estudios cinéticos, puesto que se foto-descompone fácilmente en acetona y se detecta fácilmente por cromatografía de gases con gran sensibilidad (Fujishima et al., 2000).

La primera idea que se propone para analizar la eficiencia fotocatalítica de las muestras de esta tesis fue diseñar un reactor con contaminantes, consistente en una caja con al menos una cara transparente, dentro de la cual se colocan las chapas de titanio tratadas (con los datos optimizados de las condiciones de obtención del óxido: tiempo, temperatura, voltajes, intensidad, Ph,...). Dicha caja se cierra y se le añaden compuestos orgánicos volátiles (VCO) cuya concentración es medida antes y después con técnicas instrumentales como cromatografía de Gases o espectroscopía infrarroja. La medición se puede llevar a cabo, por ejemplo, a las 24 horas, a los 7 días y a los 28 días para analizar la velocidad de degradación. Para ello nos fijaríamos en bibliografía donde se han utilizado diferentes tipos de reactores. De igual modo existe normativa al respecto para otros materiales distintos del titanio anodizado.

2.5.1.5 Ensayos “in situ”

Los ensayos “in situ” se refieren a los que se realizan a escala real. Ejemplos de estos son los realizados con la cámara Euphore de la fundación CEAM en Valencia (Figura 19) o con el proyecto PICADA (Faraldos et al., 2012).

Figura 19. Cámara Euphore de la fundación CEAM en Valencia (Faraldos et al., 2012).

2.5.1.6 Otros métodos

Existen otros métodos como el procesado de imagen digital, que determina el área de una muestra que está cubierta con suciedad, pero este método se focaliza más en el estudio de la autolimpieza (Smits et al., 2013). En Brunella et al. (2007) se usa un test con ácido estéarico. Además, en 2010 se usa una celda Pirex de tres electrodos para tomar mediciones fotoelectroquímicas (Morozova et al., 2012).

2.5.2 Normativa

En la normativa existente para el análisis de la capacidad fotocatalítica de materiales se usan métodos con un reactor (Almazán y Rovito, 2012). Esta normativa consiste en una norma francesa XP B44-011:2009-12-01, donde se mide la degradación de NO_x en modo tangencial en una sola pasada, una norma italiana con la denominación UNI 11247/2010, que sirve también para determinar la eliminación de NO_x con un método en flujo continuo y una norma Internacional: ISO 22197-1/2007: 2007, con la que más tarde se crea la UNE-ISO 22197-1:2012, donde se muestran métodos de ensayo relativos al funcionamiento de materiales fotocatalíticos semiconductores para la purificación del aire. Por otra parte, otras normas como la ISO 10678:2010 utilizan el método del azul de metileno.

2.6 CONSIDERACIONES SOBRE EL ESTADO DE LA CUESTIÓN

A continuación se relacionan las principales conclusiones del estado de la cuestión que se considerarán para la definición de los objetivos de la tesis.

- En relación con la producción de titanio se pueden encontrar multitud de métodos y estudios emergentes que modifican el proceso de Kroll o que proponen otro proceso distinto. Además, cada vez se investiga más en este ámbito, sobre todo a partir de la pulvimetalurgia. A pesar de esto, aún ningún método consigue sustituir al método Kroll, bien sea por que aún hay que mejorar y conocer mejor los métodos o también porque se necesitaría cambiar las plantas usadas para el método de Kroll y aún no es viable ni eficientemente ni económicamente. Sin embargo, muchos métodos son prometedores y probablemente algunos tendrán éxito en un futuro no muy lejano, por no decir los que aún quedan por descubrir o proponer.
- En cuanto a los métodos emergentes actuales de producción, se encuentran varios que consisten en la reducción electroquímica del TiO_2 , otros se basan en su reducción calciotérmica, aluminotérmica o en Yodo y, por último, algunos se centran en la reducción electroquímica o metalotérmica de TiCl_4 o la utilización de H_2 en vapor, en plasma o en cama fluida. De igual modo, se proponen escorias de titanio como materia prima (Seetharaman et al., 2014) y también a partir de sulfatos, usando sales como MgCl_2 o incluso titanomagnetita.
- En relación con el reciclado del titanio, actualmente se intentan encontrar nuevos métodos para reciclarlo, puesto que se desecha el 90 % de este en su procesado y porque, además, se estima un crecimiento en su consumo y su producción, sobre todo si los nuevos y más económicos métodos de extracción acaban resultando viables. Por ello, se intenta encontrar un camino posible para reciclar el titanio usado. Los nuevos procesos de producción pueden dar ideas para buscar procesos de reciclado e incluso se podrían realizar simultáneamente, pero al igual que con los procesos de extracción hay que esperar al estudio de su viabilidad para su implantación.

- En relación con la viabilidad del titanio como material de construcción, tras la comprobación y comparación de propiedades de las aleaciones de titanio en varios estudios realizados en relación a su aplicación en fachadas, se llega a la conclusión de que el precio del titanio es prácticamente la única desventaja frente al aluminio u otros materiales usados en diferentes tipos de fachadas.
- Como propiedades más importantes para las fachadas que se comparan con otros metales o materiales son el punto de fusión, la relación de dureza/densidad y la conductividad térmica, obteniendo las siguientes conclusiones: El titanio resulta ser uno de los metales con mayor temperatura de punto de fusión, solo superado por el tungsteno; en cuanto a la relación de dureza/densidad solo le superan el aluminio y las aleaciones de magnesio y la conductividad térmica del titanio es, además, la menor de todos los metales.

Figura 20. Fachada con revestimiento de titanio engatillado en Torrelavega instalado por “Quinta metálica”

- En cuanto a las aplicaciones del titanio, destaca su uso en fachadas singulares, sin embargo, existen además varios tipos de fachadas comunes en los que el titanio podría sustituir a los metales más utilizados en edificación como el acero galvanizado o inoxidable.
- Un ejemplo son las fachadas con revestimientos metálicos continuos, que ya son comunes y en particular las que son de titanio ya se han

usado en diferentes ocasiones. En cuanto a estos, son comunes los sistemas engatillados como en el caso de un edificio instalado en Torrelavega, realizado con paneles de titanio (Figura 20), donde se emplean normalmente espesores muy delgados.

- Una posible aplicación del titanio sería para los paneles sándwich que se usan para las fachadas y suelen ser de un material compuesto o composite en el que en la parte interior se puede encontrar algún material aislante y generalmente pueden estar acabados con un recubrimiento cuyo material es algún metal o polímero. El titanio podría entonces usarse como elemento de recubrimiento.
- Otro tipo de fachadas en las que la introducción del titanio supondría además una mejora térmica es la de muros cortina. El titanio sustituiría a otros materiales tradicionales como el aluminio, el acero o a los composites de polímeros. El titanio tiene, además, una adherencia a materiales viscoelásticos, que se usan como sellantes estructurales, parecida a la del aluminio o el acero inoxidable, por lo que también es una ventaja en los muros cortina.
- En relación con el dióxido de titanio y sus aplicaciones como revestimiento, desde que se descubrió su capacidad fotocatalítica se ha estado investigando en optimizar la forma de su empleo en multitud de ámbitos e industrias.
- La aplicación de esta capacidad fotocatalítica se ha extendido ampliamente en los últimos años y en multitud de materiales o elementos constructivos. Los posibles problemas a tener en cuenta son mantener las propiedades de los sustratos, estudiar estos para que no reduzcan el rendimiento y evitar las causas de la inactivación del TiO_2 .
- De las investigaciones consultadas se puede deducir que el uso de TiO_2 inmovilizado en una matriz permanece activo durante largo tiempo pues no sufre de abrasión tanto como una capa o como revestimiento, pero los revestimientos son más eficientes desde el punto de vista del precio (relación cantidad/eficiencia fotocatalítica) y parte de TiO_2 inmovilizado puede no tener actividad si no está en contacto con el aire o no le llega radiación. Aunque en muchos casos aumenta el precio con respecto al material convencional, también se ahorra en mantenimiento.

- Paralelamente, se están llevando a cabo muchos estudios sobre los efectos secundarios o la toxicidad del TiO_2 , sobre todo en relación a sus diferentes tamaños de partícula y fases. En primer lugar, se sabe que el dióxido de titanio, sobre todo en polvo, y sus nanopartículas no son completamente inocuos. Se debe tener en cuenta la concentración para que estos no sean inhalados y causen molestias. Por otra parte, aún no se puede concluir que sea peligroso, puesto que se han realizado pocos estudios en células humanas y no demasiados con animales de laboratorio. En algunos estudios se demuestra que se pueden acumular sus partículas en el hígado, el bazo o pueden producir problemas en el pulmón, pero en otros casos no se aprecia toxicidad, por lo que aún existen muchas preguntas sin contestar sobre este tema.

3 JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

En este capítulo se plantea el porqué de la elección del tema objeto de estudio y, además, se relacionan los objetivos a conseguir durante todo el proceso de realización de esta tesis doctoral.

3.1 JUSTIFICACIÓN

En los últimos años se está estudiando la inclusión del dióxido de titanio en materiales de construcción, sobre todo para cerramientos exteriores, para reducir la contaminación atmosférica. Se utiliza actualmente en construcción soportado sobre hormigones porosos -conocidos como fachadas autolimpiables-, en los que este compuesto mediante procesos fotocatalíticos, con luz y oxígeno del aire, rebaja los niveles de contaminación en la ciudad; o también en los llamados bloques de Noxer, con una capa de dióxido de titanio, utilizados en pavimentos para reducir algunos compuestos contaminantes u otros. Existen empresas constructoras, como Acciona, que realizan proyectos de I+D+i donde se estudia el uso de este compuesto.

Por ello y a raíz de los estudios expuestos en la introducción de esta tesis, parece razonable la idea de aprovechar las propiedades del titanio y del TiO_2 en conjunto para usarlos en revestimientos de algunas fachadas. Estos podrían reducir considerablemente la polución en muchas ciudades.

La hipótesis de esta tesis consiste, por lo tanto, en la afirmación de que con la inclusión del dióxido de titanio, tanto en el titanio como en otros materiales de construcción para fachadas (como la madera), se pueden aprovechar sus propiedades como fotocatalizador y así reducir la contaminación atmosférica.

Además, en esta tesis se fomenta y se analiza también el reciclado del Ti como material constructivo. Se puede reciclar, por ejemplo, formando compuestos de titanio, que al descomponerse darían el dióxido de titanio variedad anatasa. El reciclaje es una práctica que debe fomentarse todo lo posible en la actualidad y por esta razón se indaga en este tema.

3.2 OBJETIVOS

3.2.1 Objetivo principal

El objetivo principal de esta tesis consiste en estudiar la inclusión del dióxido de titanio en materiales de construcción, principalmente para la fachada, para reducir la contaminación atmosférica y analizar sus propiedades como fotocatalizador, así como buscar factores y nuevos sustratos que influyan en su comportamiento.

3.2.2 Objetivos específicos

Los objetivos específicos son tres:

3.2.2.1 Síntesis o recubrimiento de TiO_2 en chapa de titanio

- a) Análisis y comparación de los productos obtenidos
- b) Estudio del comportamiento fotocatalítico del revestimiento de TiO_2
- c) Análisis de otras propiedades del titanio más el revestimiento de TiO_2

3.2.2.2 Estudio de revestimientos de TiO_2 en otros materiales (madera)

- a) Estudio del comportamiento fotocatalítico del revestimiento de TiO_2

3.2.2.3 Estudio del reciclado del titanio

En el primer objetivo se realizan distintos tipos de recubrimiento de TiO_2 sobre la chapa de titanio con distintos espesores, condiciones y/o procedimientos con el fin de encontrar resultados óptimos. Se caracterizan y comparan los productos obtenidos con los distintos métodos de recubrimiento y se analizan estos. Se estudia el comportamiento fotocatalítico de los recubrimientos obtenidos de TiO_2 soportados sobre Ti metálico. Por último, se analizan otras propiedades de recubrimientos de TiO_2 soportados sobre Ti metálico. En primer lugar, se realiza un estudio de la densidad. Más tarde, un estudio colorimétrico, como variable estética: con el revestimiento del titanio anodizado se produce una variación del color en función del ángulo de incidencia que presenta el Ti

metálico con una capa de TiO_2 . Asimismo, se estudian otras propiedades mecánicas, higrótérmicas y de autolimpieza de estos productos.

En el segundo objetivo específico, se estudia la viabilidad de otros materiales con revestimiento de dióxido de titanio y la posibilidad de añadir este a materiales con los que aún no se ha experimentado. Se pretende estudiar el uso del TiO_2 para fachadas con otros materiales distintos del titanio y a partir de ese análisis, se propone añadir este compuesto a la madera. Finalmente se estudia el comportamiento fotocatalítico de los recubrimientos de TiO_2 sobre la madera.

El tercer objetivo consiste en proponer nuevas ideas para el reciclado del titanio que puedan ampliar o mejorar este.

4 MÉTODOS, RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Esta parte o capítulo de métodos, resultados y discusión se divide a su vez en varios puntos o investigaciones diferenciadas. La primera y más importante se centra en conseguir, con muestras de titanio en forma de monedas y fijándose en la Tabla 4 sobre métodos, diferentes capas de TiO_2 , empezando por su anodizado, con el cual se consiguen, además, diferentes coloraciones en función de las variables de anodizado utilizadas (voltaje, intensidad, cátodo,...). Más tarde, se miden los colores y se realiza un análisis con los diferentes colores obtenidos. También se estudian otras propiedades del nuevo producto, centrándose en la fotocatalisis: se analiza su actividad fotocatalítica; pero primero, se caracterizan las capas para conocer si contienen anatasa o rutilo. Además, se realizan nuevas propuestas para determinar en qué material se podría usar TiO_2 , centrándose en los que no aparecen en la Tabla 5 realizada en el estado de la cuestión (base de datos con materiales con los que ya se usa). Por consiguiente, la utilización de nuevos recubrimientos con TiO_2 sobre otros materiales puede llegar a definir futuras líneas de investigación. Como propuesta se estudian en esta tesis revestimientos de dióxido de titanio sobre madera y su actividad fotocatalítica, por ser un material no estudiado previamente. Por último, se analiza el reciclaje del titanio y se realizan nuevas propuestas de mejora de este.

4.1 SÍNTESIS O RECUBRIMIENTO DE TiO_2 EN CHAPA DE TITANIO

Este apartado desarrolla los diferentes métodos de síntesis y recubrimiento superficial de TiO_2 soportado sobre titanio metálico.

Más tarde se realizan caracterizaciones experimentales de los productos obtenidos, así como el estudio del comportamiento fotocatalítico y otras propiedades como la densidad, el color, la dureza, la absorción o el ángulo de contacto.

4.1.1 Estudio preliminar de síntesis o recubrimiento de TiO_2 en titanio

1. En primer lugar, se comprueba que el sustrato es conveniente siguiendo los factores descritos por Candal et al. (2001). Hay que tener en cuenta los siguientes aspectos:

- El área superficial expuesta debe garantizar velocidades razonables de la reacción: toda la superficie del titanio se convierte en la capa superficial de dióxido de titanio, por lo que obtenemos una gran área relativa. Sin embargo, si tuviese una morfología más rugosa significaría una mayor área y por lo tanto más eficiente. Aunque en casos como el anodizado la capa es bastante lisa y/o muy poco rugosa, también se puede buscar la opción de realizar capas, con aún más área, de una forma controlada.
- El soporte debe ser indiferente al medio de reacción, para no crear interacciones no deseadas. El titanio como material es muy estable a condiciones normales, por lo que en este caso tampoco es un problema.
- Se debe conseguir una muy buena adherencia del TiO_2 al soporte, sobre todo es importante para evitar la abrasión en purificación de aguas, por ejemplo. Mediante oxidación se obtiene una adherencia excelente, mientras que otros métodos como el sol-gel, estampado o pinturas aún necesitan ser estudiados.
- Se debe garantizar que el soporte produzca una disminución mínima de la actividad del catalizador, pues este influye en la microestructura y estructura cristalina del TiO_2 : el titanio no afectaría al catalizador.
- La estabilidad de la película de catalizador debe ser tal que evite el deterioro de este, para que tenga una vida útil prolongada: en este sentido aún han de hacerse investigaciones, pues se desconoce la durabilidad.

2. En segundo lugar, a la hora de realizar la síntesis, es importante limpiar la superficie del metal. En la investigación de Vera y Núñez, se realiza incluso un pulido con una suspensión de alúmina (Prazis®) y agua oxigenada, hasta obtener una superficie espejada y posteriormente se limpia con agua y detergente y luego con alcohol, para por último, secarse con aire caliente (Vera

y Núñez, 2008). También se puede limpiar el sustrato con etanol, secar al aire y más tarde pulir el revestimiento (Rayón et al., 2012) o simplemente con acetona (Diamanti et al., 2008), que es lo que se realiza en esta tesis.

3. En tercer lugar, se plantean posibles vías de obtención de la superficie de dióxido de titanio. Una de las ideas y la principal a desarrollar experimentalmente es la oxidación del titanio: sobre la superficie de Ti metálico (sustrato), mediante oxidación superficial se propone sintetizar capas delgadas de diferente espesor de TiO_2 . Se trata de obtener sobre un soporte metálico de Ti, una superficie de TiO_2 variedad anatasa y/o rutilo, que cumpliría con los requisitos "internos" del Ti y con los externos como material fotocatalítico soportado. Estas son algunas posibles diferentes vías de oxidación:

- Oxidación química por vía húmeda o electroquímica como el proceso de anodizado en medio ácido del aluminio (Blatt, 1979), como método más barato y rápido.
- Horno con O_2 y oxidación térmica, que además puede mejorar sus propiedades mecánicas según (Vera y Núñez, 2008), teniendo en cuenta que a temperaturas más elevadas de su temperatura de servicio de entre 297 y 697 °C, las aplicaciones de titanio se ven restringidas por su comportamiento a la oxidación y es por eso que el titanio se oxida a altas temperaturas. El tiempo de oxidación térmica o en oxígeno electrolítico cambia las fases por lo que es importante tenerlo en cuenta y posiblemente suceda lo mismo con la electrólisis en un medio líquido. Por ejemplo, en el estudio de Vera y Nuñez, se realiza durante 30 minutos y aparece rutilo y a las 2 horas aparecen tanto rutilo como anatasa. En cambio, si se oxida durante 24 horas ya no aparece anatasa (Vera y Núñez, 2008).
- Oxidación por láser (Pérez, 2003).

Fijándose en la Tabla 4 del estado de la cuestión realizada sobre métodos de recubrimientos, se puede apreciar que también existen otros métodos que pueden resultar adecuados y sencillos para el titanio:

- La técnica de sol-gel (Candal et al., 1999; Paschoalino et al., 2006 o Morozova, 2012).
- La pulverización con microgotas (Bordes et al., 2007).
- El depósito de película por el método del Dr. Blading sobre el sustrato (Galicia et al., 2012).
- La deposición atómica de revestimiento (Lee et al., 2013).
- La impresión de inyección (Dzik et al., 2010 y Morozova, 2012).
- Las técnicas de spray de plasma en suspensión SPS (Rayón et al., 2012), spray de plasma atmosférico APS (Bordes et al., 2013), con spray con tobera o en frío.
- La pintura fotocatalítica de TiO_2 . Según la patente de Kendall no habría problemas con la adhesión de la pintura a la superficie, así como con adhesivos o con recubrimientos lubricantes sólidos (Kendall, 1972).
- La hidrólisis de tetracloruro de titanio (Mo et al., 2009).
- La deposición de vapor o sintetizado directo (Mo et al., 2009).

Los métodos de síntesis y/o recubrimiento, a parte de la electrólisis que es el primero que se experimenta, se desarrollan más tarde si, por ejemplo, no se consigue anatasa en ninguna de las muestras o el comportamiento fotocatalítico no es aceptable. Posteriormente, se analizan estas técnicas y se estudian los factores que implican un buen funcionamiento como material fotocatalítico para decidir si es conveniente usar alguna de estas y seleccionar las más sencillas teniendo en cuenta dichos factores.

4.1.2 Experimentación inicial de síntesis de TiO_2 en titanio por oxidación

En este apartado se presenta el diseño y proceso experimental para realizar el primer método que se desarrolla, que consiste en conseguir una capa de TiO_2 en titanio por vía electroquímica. Se escoge este, en primer lugar, pues es más exacto que la oxidación térmica, ya que se puede seleccionar un voltaje y se obtiene un espesor determinado (Gaul et al., 1993).

A continuación se muestran los elementos que se utilizan para el proceso de anodizado inicial de piezas circulares de titanio:

- Piezas circulares de 2,5 cm de diámetro de titanio 99,2 % de pureza y de 1 mm de espesor con orificio de 2-3 mm para poder ser suspendidas (con un área aproximada de $4,9 \text{ cm}^2$) (CAS: 7440-32-6 de Alfa Aesar®)
- Acetato de polivinilo
- Recipiente para electrolito (vaso de precipitado)
- Electrolito
- Agua
- Fuente de alimentación constante de bajo voltaje y que puede medir la intensidad
- Electrodo de grafito (carbono) cilíndrico y alargado para poder introducirlo en los orificios y posteriormente platino en alambre para poder suspender las piezas circulares

Como punto de partida de la experimentación inicial se sigue el siguiente proceso:

- Preparación de muestras
- Elección del electrolito
- Elección del cátodo y de la fuente de alimentación
- Elección del voltaje

4.1.2.1 Preparación de muestras

Se utiliza inicialmente, como descrito en la lista, una lámina de titanio de 99,2 % de pureza y de 1 mm de espesor y se mecanizan varias piezas circulares de 2,5 cm de diámetro (Figura 21) que son usadas como muestra. Se pretende someter a un voltaje diferente cada una de ellas para estudiar la influencia de este factor y para estudiar además las diferencias del color de la capa generada. Más tarde, se limpia y desengrasa la superficie del titanio, antes de realizar el recubrimiento.

Se plantea en un principio que una cara de las piezas esté cubierta con acetato de polivinilo (Figura 22) para que no se forme la capa en este lado durante el anodizado, pues de esta forma podríamos medir y diferenciar fácilmente las dos caras posteriormente. Sin embargo, finalmente al realizar el anodizado, se forma la capa incluso en el lado cubierto (Figura 23). Aunque se podría haber

usado también cinta aislante con ese fin (Gaul, 1993), en nuestro caso se realizan finalmente las comparaciones con una pieza de referencia sin tratar. Se espera obtener la variedad anatasa de TiO_2 , aunque no necesariamente, porque según la bibliografía estudiada es la que posiblemente tenga mejor comportamiento fotocatalítico al realizar los ensayos de fotocátalisis.

Figura 21. Maquinaria necesaria para la mecanización de las piezas de titanio disponible en Instituto de Tecnologías Físicas y de la Información Leonardo Torres Quevedo (ITEFI) del CSIC

Figura 22. Recubrimiento de muestras con acetato de polivinilo

Figura 23. Cara de una de las muestras con recubrimiento de acetato de polivinilo tras el anodizado

4.1.2.2 Elección del electrolito

Para decidir qué electrolito es más adecuado para el anodizado a llevar a cabo, se estudian referencias anteriores realizando una lista de electrolitos de anodizado y/u oxidación (Tabla 7) y se escoge a partir de esta la más sencilla y/o apropiada.

Tabla 7. Diferentes electrolitos usados para el anodizado de titanio

Componentes en el electrolito	Comentarios	Referencia
Silicato y perborato de un metal base, hidróxido de un metal base, y sal de un metal base de ácido etilendiaminotetraacético, de etilendiamino pentaacético o mezclas de éstos dos	Cátodo de carbono, 10 a 50 amperios por pie cuadrado, 8 voltios por minuto, capa de óxido natural desincrustada	(Kendall, 1972)
Ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y solución de fosfato	Se aprecia un aumento del espesor con el voltaje	(Ohtsuka et al., 1985)
Ácido fluorhídrico libre de ácido crómico	Previamente preparado superficialmente	(Smith, 1993)
Fosfato trisódico	Realizado para colorear	(Gaul, 1993)
Ácido sulfúrico, ácido fosfórico y/o ácido fluorhídrico	Previamente oxidado en N, NH ₄ y/u O en gas	(Onoda y Takayasu, 2005)
Ácido clorhídrico, ácido fosfórico y ácido sulfúrico	Realizado para colorear	(Diamanti et al., 2008)
Sulfato amónico y magnésico, ortofostafo sódico y ácido sulfúrico	Realizados para aplicaciones biomédicas	(Rodríguez et al., 2010); (Valenti et al., 2004)

Ya en 1972, se publica una patente para el anodizado del titanio. En ese caso el electrolito consiste en agua conteniendo un silicato y un perborato de un metal alcalino, el hidróxido de un metal alcalino y la sal de un metal alcalino de

ácido etilendiaminotetraacético o de etilendiamino pentaacético o mezclas de éstos dos (Kendall, 1972). Por otra parte, no se supera el índice de 8 V por minuto.

En 1985, se estudiaron las propiedades de películas anódicas en titanio realizadas con electrolitos de ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y solución de fosfato. Pudo apreciarse entonces un aumento del espesor de la película con el voltaje aplicado y que las velocidades cambiaban según el electrolito usado (Ohtsuka et al., 1985).

Más tarde, en el registro de invención de Blair A. Smith, se propuso ácido fluorhídrico libre de ácido crómico para el electrolito (Smith, 1993).

En la patente americana de Onoda y Takyasu se introduce la función fotocatalítica de la capa del óxido que se forma en el titanio. El método usa ácido sulfúrico, ácido fosfórico y/o ácido fluorhídrico para el electrolito, pero además se propone usar un paso anterior oxidándolo en atmósfera de nitrógeno, amoníaco y/u oxígeno en gas (Onoda y Takayasu, 2005).

Diamanti realiza el anodizado con dos métodos distintos. En el primer caso, se usa ácido clorhídrico y ácido fosfórico y en el segundo, se usa ácido sulfúrico. El uso de este último hace que aparezca la fase cristalina (anatasa o rutilo), a diferencia de otros electrolitos (Diamanti et al., 2008). Según los ensayos en Ibíd. et al. (2008) para una serie de probetas, la fase cristalina generada cambia a partir de 60 voltios. Pero este voltaje umbral puede variar dependiendo de varios factores como el tipo de electrolito o su concentración, el cátodo usado (como se puede comprobar más tarde en esta investigación), la pureza del titanio u otros. Por ejemplo, si se aumenta la acidez o si la densidad de corriente baja, el potencial disminuye.

Con el propósito de aumentar la capa de óxido natural del titanio para reducir la corrosión, y por consiguiente los riesgos de infección o liberación de iones metálicos tóxicos, en implantes dentales u ortopédicos se realiza un anodizado controlado con sulfato amónico y magnésico, ortofostafo sódico y ácido sulfúrico como electrolitos en (Rodríguez et al., 2010 y Valenti et al., 2004).

Al comienzo, se planificó realizar la electrolisis con ácido clorhídrico como electrolito, basándose en la intuición, pero finalmente cotejándolo con otros estudios, se escogió como electrolito el ácido sulfúrico (Diamanti et al., 2007). Además, en la mayoría de los estudios expuestos en la Tabla 7 sobre electrolitos se utiliza este compuesto y Diamanti afirma que es un electrolito que promueve la aparición de anatasa.

En el caso de esta tesis se comienza con una concentración de H_2SO_4 al 5 % en disolución acuosa.

4.1.2.3 Elección del cátodo y de la fuente de alimentación

Además, se realiza la elección del electrodo o cátodo teniendo en cuenta que se debe escoger un compuesto o elemento que no se deteriore con el ácido sulfúrico. Se utilizó en primer lugar carbono en forma de grafito, que hace de cátodo y se necesita una fuente de alimentación constante de bajo voltaje y que pueda medir la intensidad. Se aplicó entonces el voltaje necesario en cada pieza para obtener varios colores y espesores de la capa de TiO_2 . Se optó, inicialmente, por usar el equipo de voltamperometría “746 VA Trace Analyzer”, que normalmente se usa para analizar analitos contenidos en una muestra, pero que puede servir como la fuente de alimentación citada anteriormente. Sin embargo, este método no fue útil y se realizó la electrólisis en solución con ácido sulfúrico con una fuente de alimentación sencilla.

Después de un análisis de caracterización inicial, se realizó el anodizado una segunda vez, además de con carbono o grafito, con un electrodo de platino que hace de cátodo y también con electrolito de ácido sulfúrico. Se pudo comprobar la diferencia en los voltajes necesarios para obtener la misma tonalidad y, por lo tanto, el mismo espesor de capa. Los voltajes utilizados cambian para obtener los mismos colores, pero lo que en realidad sucede es que se somete al mismo voltaje una misma muestra de nuevo (la segunda vez con platino), entonces se consigue otro espesor mayor y, por lo tanto, otro color diferente en la escala que se obtiene por el anodizado de titanio.

En Paredes (2010), se afirma que en el anodizado del titanio se obtienen capas en función del voltaje y no de la densidad de corriente o del tiempo,

constatando además que por esta razón, resulta ser un proceso bastante económico. Sin embargo, en el proceso de realización de esta tesis sí se observó la influencia del factor del tiempo de anodizado y que posiblemente cambian los componentes o las fases. Por otra parte, no tiene en cuenta el anodizado con otro tipo de electrodo, que también se estudia posteriormente en esta tesis, u otros parámetros. Sin embargo, a partir de esta información y considerando también referencias anteriores, podemos conocer y decidir aproximadamente qué voltajes se han de aplicar para realizar el anodizado óptimo.

Figura 24. Esquema del anodizado experimental del titanio con carbono (grafito)

Figura 25. Esquema del anodizado experimental del titanio con platino

En la Figura 24 y la Figura 25 se pueden ver los esquemas del equipo experimental que se usan con grafito y con platino.

4.1.2.4 Elección del voltaje

En la tesis doctoral de Ángel Pérez del Pino, se puede encontrar la Tabla 6 con información sobre los voltajes a aplicar para obtener diferentes colores con anodizado y con láser (Pérez, 2003). A la hora de realizar el anodizado nos basamos en dicha Tabla 8. En la misma se pueden encontrar, además, los espesores teóricos aproximados a obtener.

Tabla 8. Voltajes a utilizar para cada color esperado y espesor (adaptado de Pérez, 2003)

Anodización	Voltaje [V]	16	25	33	45	59	73	97
	Color	Dorado	Púrpura	Azul	Azul claro	Amarillo	Rosa	Verde
	d [nm]	32	42	51	88	120	165	196
Tratado con láser	F_a [J/cm²]	43	58	63	108	151	189	606
	Color	Dorado	Púrpura	Azul	Amarillo-verde	Rosa-dorado	Verde-rosa	Gris
	d [nm]	25	44	49	91	119	166	-

La empresa Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation también muestra una gráfica con detalles sobre la coloración y los espesores de cada una de las tonalidades, yendo estos desde 10 nanómetros a más de 160 (Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation, 2014).

Por otra parte, en 2004, se aplican voltajes de hasta 60 voltios (Valenti et al., 2004). En Onoda y Takayasu (2005), sin embargo, se expone que se puede aplicar hasta un voltaje de 200 V y en el estudio de Diamanti se llega al voltaje de 120 V (Diamanti et al., 2008).

Como ya se ha descrito, se consideran los voltajes de la referencia de Pérez del 2003 para realizar el anodizado. En la Figura 26 se muestra con una gráfica donde se sitúan los valores de partida de referencia con carbono, los voltajes

estimados necesarios para conseguir los mismos colores con un anodizado posterior con platino y también la Tabla 9 muestra los valores experimentales.

Figura 26. Gráfica del plan experimental inicial con voltajes y colores estimados de anodizado superficial con un anodizado posterior con platino

Tabla 9. Tabla experimental de voltajes en V para los anodizados iniciales

Color/Voltaje	Referencia con carbono	Con platino
Dorado	16	10
Púrpura	25	16
Azul	32	25
Azul claro	No realizado	32

Para comenzar se aplican los 3 valores de voltaje que se muestran como referencia: 16 voltios (dorado), 25 (púrpura) y 32 (azul). Este procedimiento se realiza usando grafito como cátodo, obteniéndose los colores esperados para cada voltaje aplicado. Sin embargo, como ya se ha comentado anteriormente, se vuelve a hacer la electrolisis intercambiando el cátodo de carbono/grafito por platino y se observa que existen diferencias. Experimentando el voltaje de 16 voltios con el platino y esperando conseguir el color dorado, se obtiene en cambio el color púrpura, por lo que se estima que los voltajes necesarios para los demás colores también son distintos. Se comprueba entonces que se necesita menos voltaje para obtener el mismo color: 10 (dorado), 16 (púrpura), 25 (azul) y 32 (azul claro). Como comienzo se someten a electrolisis todas estas cuatro muestras durante 1 minuto exactamente. Estos colores obtenidos se caracterizan en el apartado de análisis de la colorimetría de la primera fase.

Por lo tanto, con la electrolisis con platino cambian los voltajes y en este punto de la investigación se desconoce la razón. Una razón podría ser que también cambian los voltajes según el cátodo que haya, al igual que se producen cambios por el tipo de electrolito, su concentración, etc. La causa podría ser que se conduce mucho mejor la electricidad con el platino. Su conductividad eléctrica es mucho mayor que la del carbono: la resistividad del carbono es de $3,5 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ y, sin embargo, la del platino de $10,6 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$ es mucho menor (Serway, 2013; Sears, 2004), y/o que cambia la resistencia de los componentes implicados y por tanto, según la ley de Ohm (Ecuación 2), también el voltaje:

$$\text{(Ecuación 2): } V = R \times I = \Sigma R \times I = (R_{\text{platino}} + R_{\text{disolución}} + R_{\text{titanio}}) \times I$$

Por otra parte, también hay que tener en cuenta que el área de la sección del hilo de platino es menor que la del cilindro de carbono y, quizá sea la causa de la diferencia observada.

Sin embargo, después de experimentar con más muestras intermedias para investigar este fenómeno, se llega a la conclusión de que la causa más probable fuese el anodizado en dos fases como comentado anteriormente, aunque también tras realizar otras muestras anodizadas con una fuente Promax FA-662B a 45 y 60 V (30 y 90 minutos como se ve en la Tabla 10), que solo se anodizan en una fase con platino (por suponer que con este cátodo funcionaba mejor), estas adquieren un color turquesa más claro y más oscuro respectivamente y contrariamente, con carbono (fijándose en la Tabla 8), el color tendría que ser entre amarillo y rosa. Estas diferencias, nos ayudan a plantear la hipótesis de si el factor de tipo de cátodo influye en la foto-actividad, lo que posteriormente se estudiará. Sin embargo, como la variable “tiempo” cambia, podría ser la causa y por esta razón se estudia también este factor.

Tabla 10. Tabla experimental con aumento del tiempo de anodizado y voltaje

Color	Tiempo de anodizado	Con platino
Azul-verde claro	30 minutos	45 V
Azul-verde	90 minutos	60 V

4.1.3 Experimentación final de síntesis de TiO_2 en titanio por oxidación

Después de los primeros estudios, se decidió anodizar el titanio con unos parámetros óptimos en cuanto a sencillez, economía y con la esperanza de obtener buena foto-actividad. En caso contrario se seguiría buscando nuevos procesos con nuevos parámetros (pero como se verá posteriormente no fue así). También se realizó el anodizado con diferentes cátodos (se añade el titanio al carbono y al platino) para estudiar la diferencias (idea que surge en el anterior apartado), pues nunca antes se había tenido en cuenta este parámetro y, por otra parte, incrementando el tiempo para estudiar si este influye al contrario de lo que se expone en (Paredes, 2010). Efectivamente tras diversas observaciones, se llegó a la conclusión de que existen diferencias entre los cátodos usados y el tiempo de anodizado cambiando también el color de la capa y, por lo tanto, el espesor y foto-actividad.

A continuación se exponen los procedimientos para obtener cuatro muestras finales como resumen (que son replicadas para dar más fiabilidad a los resultados de los ensayos) y en la Tabla 11 se pueden ver las condiciones principales de anodizado y su denominación.

Tabla 11. Tabla experimental con condiciones para el anodizado de 4 muestras finales

Nombre	Electrolito	Voltaje-Tiempo	Corriente	Tratamiento Térmico	Cátodo
Pt 90	Ácido sulfúrico	60 V-90 min	100 mA	Ninguno	Platino
C TT	Ácido sulfúrico	60 V-1 min	100 mA	500 °C – 2 h	Carbono
Ti TT	Ácido sulfúrico	60 V-1 min	100 mA	500 °C – 2 h	Titanio
Pt TT	Ácido sulfúrico	60 V-1 min	100 mA	500 °C – 2 h	Platino

En cuanto a la muestra Pt 90, consiste en la réplica de una de las primeras muestras, en la que se anodiza el titanio con platino como cátodo a 60 V durante 90 minutos y se obtiene un color azul verdoso. Se intuye que podría tener buena foto-actividad al tener una capa mayor, por haber estado más tiempo en proceso de anodización y se pretende evitar el tratamiento térmico posterior.

Las demás muestras se realizan con un posterior tratamiento térmico, pues al estudiar el comportamiento fotocatalítico antes de este, se obtienen resultados más bajos que con la muestra Pt 90 y es conocido en la literatura que ayuda a cristalizar la capa de TiO_2 (Singh et al., 2017). Para la anodización de estas piezas se utiliza una fuente de alimentación CC TT PLH120 y la solución acuosa con ácido sulfúrico como electrolito es también de 0,5 % en volumen, que no es removida durante el anodizado (Figura 27). El tiempo de mantenimiento fue de un minuto desde que se alcanza el voltaje de 60 V, que se escoge por ser menor que el mínimo de 70 V con el que se obtienen buenos resultados previamente, pues usar menos voltaje implica un ahorro económico, es menos peligroso y más fácil de realizar (Diamanti et al., 2007). El tratamiento térmico se realiza en un horno de aire. Por otra parte, todas las piezas son limpiadas con acetona antes de los procesos de anodizado, los cuales se realizan a temperatura ambiente, cuya finalidad es eliminar impurezas que pueden interferir en la formación de una capa de dióxido de titanio adherida a la chapa de titanio homogénea, sobre todo durante el tratamiento térmico que es menos preciso. Por otra parte, tampoco se usó una red circular de titanio rodeando la muestra cómo se hace con otros métodos.

Figura 27. Foto realizada de la campana de gases durante la realización de una de las muestras anodizadas a 60 V con cátodo de platino, donde se puede ver la fuente de alimentación (CC TT PLH120) y la solución de electrolito utilizada

Por último, la propuesta de oxidación por láser no se realiza finalmente por obtener buenos resultados con los anteriores (oxidación química por vía húmeda y oxidación térmica), que son más fáciles de reproducir y más baratos (Brunella et al., 2007).

4.1.3.1 Análisis de la experimentación final de TiO_2 en titanio por oxidación

En este apartado se realiza un estudio del comportamiento durante el anodizado y se observa que ya en esta fase existen diferencias entre las distintas muestras.

Específicamente, el tiempo que se necesitó para llegar al voltaje deseado fue distinto, siendo de un minuto con el titanio y aproximadamente un minuto también con el carbono, sin embargo, con el platino fue de 2 minutos y 16 segundos.

Los potenciales en el cátodo son coherentes con los materiales usados, siendo el carbono y el platino más nobles que el titanio (Figura 28). Por otra parte, el potencial en el ánodo muestra una diferencia de solo unas decenas de mV, lo que se considera una dispersión normal del valor en diferentes muestras de un mismo material. La variación observada en la velocidad de crecimiento de la capa de óxido no puede ser explicada a partir de los valores de potencial.

Las variaciones observadas con la ayuda del voltamperímetro durante la realización de una de las tandas de anodizado (Figura 29) pueden verse en la Tabla 12. Entre ellas también se encuentran las diferencias electroquímicas que afectan al potencial inicial del cátodo, el cuál es más bajo en el caso del titanio.

Figura 28. Cátodos de carbono (arriba) y platino (abajo) utilizados

Figura 29. Realización de la medición de parámetros eléctricos en la electrólisis de una de las tandas de anodizado con ayuda del voltamperímetro

Tabla 12. Corriente y voltaje medidos durante el anodizado de las diferentes muestras

Cátodo	Platino	Carbono	Titanio
Potencial del cátodo a tiempo=0	460 mV	457 mV	250 mV
Potencial del ánodo a tiempo=0	220 mV	160 mV	220 mV
Tiempo para alcanzar 60 V	2 min 16 s	1 min 3 s	1 min
Voltaje final ΔE_f	59.7 V	58.8 V	60 V
Corriente residual después de alcanzar ΔE_f	57.4 mA	34.8 mA	37.4 mA

Además y más interesante, existen diferencias en la intensidad de corriente residual que fluye en el circuito al alcanzar los 60 V (ΔE_f) que se imponen. De hecho, cuando se alcanza el ΔE_f en presencia de platino como cátodo, la formación del óxido permite como residuo una corriente superior (de casi el doble) con respecto a aquellos obtenidos con titanio y/o carbono como cátodo.

Esto posiblemente indica que se producen disipaciones más elevadas en el proceso como pueden ser la evolución de oxígeno, lo que justificaría el mayor tiempo de anodizado pues este substraer la corriente de la formación del óxido

(Diamanti et al., 2014). Las disipaciones más elevadas se asocian generalmente con un óxido que no es ni completamente amorfo ni estequiométrico, puesto que los defectos de composición y el núcleo cristalino mejoran su conductividad electrónica y, por lo tanto, permite a los aniones de oxígeno intervenir como reactantes del proceso de oxidación, dando oxígeno como resultado.

Considerando el material del cátodo, diferentes sobretensiones en la reacción del cátodo pueden ser responsables de las disipaciones más elevadas. De hecho, es muy conocido que el platino permite reacciones de evolución de hidrógeno fácilmente, lo que significa que las sobretensiones de esta reacción son más bien bajas comparándolas con otros materiales.

Teniendo en cuenta que el voltaje que se crea en la celda electrolítica es proporcional a las sobretensiones (Ecuación 3), siguiendo la relación de la ecuación, donde la R es la resistividad del electrolito, I la corriente que circula y η_a y η_c las sobretensiones anódica y catódica, respectivamente; y considerando que trabajando con una densidad de corriente constante, ambos RI y η_a son constantes en los tres casos de cátodos estudiados, el único parámetro que puede cambiar en presencia de diferentes cátodos es η_c .

(Ecuación 3): $V = RI + \eta_a + \eta_c$

En concreto, con el platino se observan valores de η_c más bajos, consecuentemente, la misma cantidad de corriente que fluye en el sistema desarrollará un voltaje mejor en la celda, por eso es lógica la necesidad de más tiempo de anodizado (es decir, la carga total es mayor) en presencia de platino como electrodo trabajando en un régimen galvanostático.

4.1.4 Otras propuestas de métodos de recubrimiento de TiO_2 en titanio

Los métodos de síntesis, a parte de la electrolisis, se habrían desarrollado más tarde en caso de que no se consiguiese anatasa en ninguna de las muestras oxidadas o el comportamiento fotocatalítico no hubiese sido aceptable. Por ello se han analizado algunos de ellos en este apartado, además pueden ser objeto de una futura línea de investigación.

En primer lugar, es importante tener en cuenta que factores, como el contenido de la capa de TiO_2 o técnica de aplicación influyen en la foto-actividad y por lo tanto, realizar la capa fijándose en estos es aconsejable (Hüsken et al., 2009). Por otra parte, hay que tener en cuenta que un previo tratado del sustrato a revestir es conveniente, por ejemplo en Rayón et al. (2012) los sustratos se precalientan a 300 °C para mejorar la adherencia del revestimiento de spray de plasma en suspensión (SPS).

Se extraen varios métodos de la Tabla 4 y se analizan la aplicación de sol-gel con diversas técnicas y la aplicación de pinturas en polvo y/o esmaltes:

1. Según Candal, con el uso de un sol-gel, revestimiento realizado ya en 1999, se obtiene una mejor actividad fotocatalítica que con oxidación térmica (Candal et al., 1999), por lo que podría ser una opción interesante. El método de sol gel es sencillo de realizar en un laboratorio pues es un método puramente químico, por eso también podría ser una buena opción para este estudio. Además, se pueden adaptar las condiciones para conseguir las propiedades deseadas. Las capas suelen ser homogéneas (pero no siempre), transparentes y tener una estructura y tamaños uniformes, además de gran adhesión al sustrato. Sin embargo, según Diamanti y tras realizar varias pruebas, la obtención de una capa de sol-gel sobre el titanio anodizado y, por lo tanto coloreado, no es muy sencilla y además no se obtiene una capa o tonalidad homogénea. La capa de sol-gel, que es prácticamente como una capa de pintura más o menos transparente, también hace que la capa de anodizado pierda su tonalidad, pues esta se percibe por la interferencia producida a partir de la luz que le incide y si esta capa se cubre ya no ocurre este fenómeno tan definidamente (M.V. Diamanti, comunicación personal, 20 de marzo de 2015). Además el sol-gel no es económico según Paschoalino et al. (2006). Por esta razón se rechaza finalmente usar un sol-gel y todas sus técnicas de aplicación con la chapa de titanio, pero sí se tendrá muy en cuenta en la fase o apartado de revestimientos con TiO_2 en fachadas de otros materiales.

2. Con respecto a usar pintura fotocatalítica de TiO_2 , según la patente de Kendall no habría problemas con la adhesión de la pintura a la superficie, así como con adhesivos o con recubrimientos lubricantes sólidos (Kendall, 1972). Se obtiene mejor adherencia con algunos recubrimientos si se procesa la superficie de óxido (Smith, 1993), esta superficie tiene una estructura porosa que lo hace una base excelente para pinturas o lubricantes de película sólida (Kendall, 1972). Para aprovecharse de esta mejor adhesión de la pieza de titanio, si está anodizada, se podría pintar con pintura fotocatalítica de TiO_2 , porque de esta forma se evitaría la posible y fácil abrasión de la capa superficial de titanio anodizado, pero como se menciona en Gaul (1993), donde se recomienda usar spray sintético, la pintura quizá disminuye o anula por completo la actividad fotocatalítica del anodizado y sus tonalidades y texturas estéticas.

Después de realizar este análisis, se llega a la conclusión de que no merece la pena ni realizar una capa de sol-gel ni pintar sobre el titanio solo con la intención de conseguir un material de construcción fotocatalítico, puesto que se perdería la estética del metal y además se puede obtener dicha capa con un anodizado que puede funcionar de forma notable como descontaminante y sería mucho más estable, por lo tanto este tipo de revestimientos no se estudian en detalle en esta investigación.

4.1.5 Caracterización experimental inicial del TiO_2 soportado en titanio

En este apartado se comparan y analizan productos obtenidos con distintos métodos y parámetros de recubrimiento del titanio con dióxido de titanio en la experimentación inicial.

4.1.5.1 Difracción de rayos X

Para conocer los componentes y caracterizarlos, se estudian, en primer lugar, con difracción de rayos X con un D-5000. Se usa una lámpara de cobre con una longitud de onda de $K\alpha$, trabajando a 40 kV y 300 mA. El tamaño de paso es de 0.02° y el tiempo de conteo ha sido de 4 segundos/paso.

Como se espera que la capa obtenida sea de dióxido de titanio (puesto que se genera oxígeno en el ánodo por el agua en el electrolito y se combina con el titanio), se comparan las gráficas de difracción obtenidas de las muestras con las gráficas obtenidas de dos diferentes proveedores de TiO_2 . La primera gráfica obtenida es de una muestra de TiO_2 de Degussa P-25 (Figura 30) y la segunda de TiO_2 de Kronos worldwide Inc. (Figura 31). Asimismo, se prepara una gráfica de difracción de rayos X con la superficie de una de las placas de titanio de las muestras sin anodizar (Figura 32). Esta se compara con las gráficas obtenidas de las capas de óxido obtenidas tras la anodización.

Figura 30. Gráfica de difracción de TiO_2 obtenida de Degussa P-25

Figura 31. Gráfica de difracción de TiO_2 obtenida de Kronos worldwide Inc.

Figura 32. Gráfica de difracción de rayos X de la muestra de titanio sin anodizar

Las primeras gráficas de difracción de rayos X que se comparan con las gráficas del titanio y de las variedades de TiO_2 (anatasa y rutilo) son las de las muestras que fueron sometidas a 10, 16, 25 y 32 voltios, las cuales presentaron los colores dorado, púrpura, azul y azul claro respectivamente con el anodizado llevado a cabo con platino. Con todas estas gráficas no se pudo concluir que apareciese TiO_2 en las capas y menos aún en qué fase cristalina se encontraba (anatasa, rutilo o brookita).

Posteriormente, tras realizar el anodizado con la ayuda del cátodo de platino e inclusive a mayores voltajes y tiempos (lo que supuestamente produciría, como principal efecto, un espesor mayor de la capa) se realizó también la difracción de rayos X. Como se puede observar en la Figura 33 las gráficas del titanio (en azul) y del titanio anodizado a 32 Voltios prácticamente se superponen y no aparecen nuevos picos que se asignen a las gráficas de TiO_2 vistas anteriormente. Por lo tanto, no se puede demostrar con este procedimiento que la nueva capa contenga o sea TiO_2 .

De igual modo, se comparan en la Figura 34 las gráficas del titanio (en azul) y del titanio anodizado a 45 Voltios durante 30 minutos que prácticamente se superponen y tampoco aparecen nuevos picos que se asignen a las gráficas de

TiO₂ vistas, de tal forma que tampoco se puede afirmar con este procedimiento que la nueva capa formada contenga o sea TiO₂.

Figura 33. Gráfica de difracción de rayos X comparativa de la muestra de placa de titanio sin anodizar y de la placa de titanio anodizado a 32 Voltios

Figura 34. Gráfica de difracción de rayos X comparativa de la muestra de placa de titanio sin anodizar y de la placa de titanio anodizado a 45 Voltios

Figura 35. Gráfica de difracción de rayos X comparativa de la muestra de placa de titanio sin anodizar y de la placa de titanio anodizado a 60 Voltios

Finalmente, se comparan en la Figura 35 las gráficas del titanio (en azul) y del titanio anodizado a 60 Voltios durante 90 minutos y tampoco se puede apreciar la composición de la capa obtenida. Probablemente la capa tenga un espesor tan pequeño que es casi indetectable mediante la técnica de difracción de rayos X utilizada en comparación con el sustrato de titanio y las gráficas que se obtienen son prácticamente las de la pieza de titanio sin anodizar o de referencia.

4.1.5.2 Microscopía electrónica

En una segunda fase se realiza un análisis de microscopía para tratar de identificar los componentes obtenidos con un microscopio electrónico de transmisión TEM y otro de barrido SEM (Carp, 2004) con el que también se intenta conocer el espesor, puesto que con el análisis realizado con rayos X no se han podido caracterizar los productos obtenidos. El microscopio electrónico de transmisión TEM que ha sido usado es el JEOL JEM 2100 HT y el SEM es el JEOL JSM 6335F. El factor de dispersión para el electrón es mil veces mayor que para los rayos X y, por eso, si la muestra es muy pequeña para los rayos

X, con la difracción de electrones sí pueden obtenerse resultados positivos de identificación de fases cristalinas. El análisis de microscopía realizado de los productos obtenidos se explica a continuación (Carp, 2004):

En el caso de los análisis TEM, los datos nos sirven para comprobar si realmente existe dióxido de titanio en la muestra y en el mejor de los casos conocer qué tipo (anatasa, rutilo o brookita) de este se ha formado midiendo y comparando los posibles espaciados cristalinos del Ti y del TiO_2 .

Los anillos que aparecen en los modelos o diagramas obtenidos (Figura 36 y Figura 37) surgen cuando hay policristales, esto es multitud de cristalitos de tamaño nanométrico que hacen que no se observen únicamente los puntos de un único cristal. Cuando hay muchos y muy pequeños, en lugar de aparecer una matriz de puntos, aparecen miles, girados unos respecto a los otros, lo que hace que se vean "anillos". Estos anillos están integrados por las reflexiones que corresponden a las muchas orientaciones que toman los dominios monocristalinos. Estos diagramas son como la superposición de diagramas que se obtendrían por la rotación de un monocristal incluido en el espécimen girando respecto al eje de orientación.

Figura 36. Imagen de microscopía electrónica de transmisión con 500 aumentos de la muestra del titanio anodizado

Figura 37. Imagen de microscopía electrónica de transmisión con 300 aumentos de la muestra del titanio anodizado

Las distancias interplanares de la red cristalina de la muestra vienen definidas por la posición de las reflexiones y por la ley de Bragg. Entonces, para conocer los componentes hay que medir los diámetros, dividir entre dos (distancia del origen al anillo) y mediante la correspondiente ecuación que se muestra a continuación (Ecuación 4) (deducida a partir de la ley de Bragg), calcular a qué espaciado corresponden (Muñoz, 1991).

(Ecuación 4): $d_{hkl} = 2L/\lambda D$

d_{hkl} : distancia reticular interplanar

L: distancia entre el grafito y la pantalla (longitud de cámara)

λ : longitud de onda del electrón

D: diámetro del anillo

Se recomienda medir los diámetros, pues es menos erróneo que con los radios: en las imágenes obtenidas con el TEM aparece el centro cubierto y no puede dibujarse y medirse el radio con gran exactitud. Todas las imágenes obtenidas con el microscopio de la misma muestra se pueden comparar con los

que se deberían ver para el Ti y/o TiO_2 (tanto rutilo como anatasa) y se interpreta qué es lo que se está viendo en las imágenes. El grado de fiabilidad depende del número y de la claridad de las reflexiones que tenga el diagrama. Se analiza una pequeña muestra raspada de la “moneda” obtenida a mayor voltaje y mayor tiempo (90 minutos a 60 voltios). Como se ha podido observar en la bibliografía estudiada (Buxbaum, 2008; Valenti et al., 2004), esta muestra debería ser la de mayor espesor. Con la microscopía electrónica de transmisión se obtienen datos cualitativos sobre los componentes, por lo que en principio solo se analiza una de las muestras. Se usan tres métodos de medida: (a. Con la herramienta de software ImageJ; b. Con un programa de dibujo vectorial y c. Con un método inverso o inductivo).

a. Con la herramienta de software ImageJ

En primer lugar, se miden los diámetros de los anillos más cercanos al centro. Se realizan 6 mediciones en píxeles y se calcula la media aritmética para reducir el error:

$$1425,527+1442,061+1451,206+1436,759+1452,446+1449,581= 8657,580 \text{ px.}$$

La media aritmética resulta ser 1442,930 px.

La desviación típica es $\rightarrow \sigma^2 = 90,830507 \rightarrow \sigma = 9,530504$

Pero es necesario escalar la imagen pues está en píxeles. La referencia de 2 1/nm resulta ser 356, 374 píxeles tras realizar la media de 6 mediciones. Por lo tanto el diámetro del primer anillo corresponde a:

$$2 \rightarrow 356, 374 \text{ píxeles}$$

$$X \rightarrow 1442,930 \text{ píxeles}$$

$$\text{Diámetro anillo 1} = (2 \times 1442,930 \text{ píxeles}) / 356, 374 \text{ píxeles} = 8,098$$

Los datos $2L\lambda$ dependen del microscopio. Al aplicar la fórmula podemos sustituir $2L\lambda$ por 20 en el caso del microscopio que se ha utilizado, pues la constante de cámara ($L\lambda$) es 10.

$$d_{hkl} = 20/D = 20/8,098 = 2,470 \text{ \AA}$$

A partir de este dato obtenido hay que comprobar si este coincide con, o se aproxima a, alguno de los espaciados de los índices de Miller correspondientes al rutilo, a la anatasa o incluso al titanio para saber de cuál de estos se trata la muestra observada o si por el contrario no corresponde a ninguna de ellas, pero es más fiable cuantos más anillos se analicen. Por lo tanto, se continúa el análisis.

En segundo lugar, se miden los diámetros de los anillos más cercanos siguientes al centro. Se realizan también 6 mediciones en píxeles con la herramienta de software ImageJ y se calcula la media aritmética para reducir el error:

$$1564,632 + 1552,714 + 1573,110 + 1566,540 + 1550,277 + 1586,838 = 9394,111 \text{ px}$$

La media aritmética resulta ser 1565,685 px y la desviación típica no la calculamos a partir de ahora, porque fue muy pequeña en el anterior anillo, por lo que el error es muy pequeño.

Por lo tanto, el diámetro del primer anillo corresponde a:

$$2 \rightarrow 356, 374 \text{ píxeles}$$

$$X \rightarrow 1565,685 \text{ píxeles}$$

$$\text{Diámetro anillo 2} = (2 \times 1565,685 \text{ píxeles}) / 356, 374 \text{ píxeles} = 8,787$$

Al aplicar la fórmula:

$$d_{hkl} = 20/D = 20/8,787 = 2,276 \text{ \AA}$$

En tercer lugar, se miden los diámetros del anillo tercero más cercanos al centro. Se realizan también 6 mediciones (cuántas más mediciones más cerca estaremos de la medida exacta) en píxeles con la herramienta de software ImageJ y se calcula la media aritmética para reducir el error:

$$1637,505 + 1641,250 + 1660,353 + 1645,149 + 1647,128 + 1649,553 = 9880,938 \text{ px}$$

La media aritmética resulta ser 1646,823 px.

Por lo tanto, el diámetro del primer anillo corresponde a:

2 → 356, 374 píxeles

X → 1646,823 píxeles

Diámetro anillo 3 = (2 X 1646,823 píxeles)/ 356, 374 píxeles = 9,242

Al aplicar la fórmula:

$$d_{hkl} = 20/D = 20/9,242 = 2,164 \text{ Å}$$

En cuarto lugar, se miden los diámetros del anillo cuarto más cercanos al centro. Se realizan también 6 mediciones en píxeles con la herramienta de software ImageJ y se calcula la media aritmética para reducir el error:

$$2138,712 + 2112,486 + 2160,542 + 2130,634 + 2141,807 + 2136,784 = 12820,965 \text{ px}$$

La media aritmética resulta ser 2136,828 px.

Por lo tanto, el diámetro del cuarto anillo corresponde a:

2 → 356, 374 píxeles

X → 2136,828 píxeles

Diámetro anillo 4 = (2 X 2136,828 píxeles)/ 356,374 píxeles = 11,992

Al aplicar la fórmula:

$$d_{hkl} = 20/D = 20/11,992 = 1,668 \text{ Å}$$

Los datos obtenidos en la medición de los primeros cuatro anillos son:

2,470 Å; 2,276 Å; 2,164 Å; 1,668 Å

Estos cuatro datos se comparan con las distancias teóricas correspondientes a los índices de Miller y los espaciados del rutilo, de la anatasa y del titanio. Con las mediciones realizadas no se encuentran similitudes con los datos de los cristales de titanio por lo que no se tienen en cuenta, a la anatasa se aproximan, pero coinciden sobre todo con las del rutilo con solo un error de aproximadamente 0,02 (Tabla 13). En la tabla el símbolo $\approx$ se utiliza para designar que existe similitud entre los datos obtenidos previamente y los índices de Miller teóricos.

Tabla 13. Comparativa y analítica a partir de los datos obtenidos de la microscopía de transmisión

Rutilo	Desviación	Anatasa	Desviación
(0 1 1) $\rightarrow$ 2,487 $\approx$ 2,470	+ 0,017	(1 0 3) $\rightarrow$ 2,431 $\approx$ 2,470	- 0,039
(2 0 0) $\rightarrow$ 2,297 $\approx$ 2,276	+ 0,021	(1 1 2) $\rightarrow$ 2,333 $\approx$ 2,276	+ 0,057
(1 1 1) $\rightarrow$ 2,187 $\approx$ 2,164	+ 0,023	(1 1 3) $\rightarrow$ 2,045 $\approx$ 2,164	- 0,119
(2 1 1) $\rightarrow$ 1,687 $\approx$ 1,668	+ 0,019	(2 1 1) $\rightarrow$ 1,667 $\approx$ 1,668	- 0,001

b. Con un programa de dibujo vectorial

Esta vez se miden los diámetros realizando las circunferencias similares a los anillos y averiguando su diámetro o radio a través del programa de dibujo.

Figura 38. Circunferencias dibujadas y aproximadas a los anillos para cálculo de sus diámetros

En primer lugar, se miden los diámetros del anillo más cercano al centro. La medida resulta ser 798,104 px.

Pero es necesario escalar la imagen (Figura 38) pues está en unidades que a partir de ahora se llamarán píxeles. La referencia de 2 nm^{-1} resulta ser 199,944 píxeles. Por lo tanto, el diámetro del primer anillo corresponde a:

$$2 \rightarrow 199,944 \text{ píxeles}$$

$$X \rightarrow 798,104 \text{ píxeles}$$

$$\text{Diámetro anillo 1} = (2 \times 798,104 \text{ píxeles}) / 199,944 \text{ píxeles} = 7,983$$

Con el mismo procedimiento se calculan los anillos 2, 3 y 4 y, además, se calculan dos anillos más para ampliar los resultados. Las medidas resultan ser 872,878; 915,730; 1182,946; 1379,707 y 1529,784 y los diámetros:

$$\text{Diámetro anillo 2} = (2 \times 872,878 \text{ píxeles}) / 199,944 \text{ píxeles} = 8,731$$

$$\text{Diámetro anillo 3} = (2 \times 915,730 \text{ píxeles}) / 199,944 \text{ píxeles} = 9,160$$

$$\text{Diámetro anillo 4} = (2 \times 1182,946 \text{ píxeles}) / 199,944 \text{ píxeles} = 11,833$$

$$\text{Diámetro anillo 5} = (2 \times 1379,707 \text{ píxeles}) / 199,944 \text{ píxeles} = 13,801$$

$$\text{Diámetro anillo 6} = (2 \text{ nm}^{-1} \times 1529,784 \text{ píxeles}) / 199,944 \text{ píxeles} = 15,302$$

Por lo tanto:

$$d_{hkl(1)} = 20/D = 20/7,983 = 2,505 \text{ Å}$$

$$d_{hkl(2)} = 20/D = 20/8,731 = 2,291 \text{ Å}$$

$$d_{hkl(3)} = 20/D = 20/9,160 = 2,183 \text{ Å}$$

$$d_{hkl(4)} = 20/D = 20/11,833 = 1,690 \text{ Å}$$

$$d_{hkl(5)} = 20/D = 20/13,801 = 1,449 \text{ Å}$$

$$d_{hkl(6)} = 20/D = 20/15,302 = 1,307 \text{ Å}$$

Tabla 14. Comparativa y analítica a partir de los datos obtenidos de la microscopía de transmisión con el segundo método

Rutilo (d_{hkl})	Desviación	Anatasa (d_{hkl})	Desviación
(0 1 1) $\rightarrow 2,487 \approx 2,505$	- 0,018	(1 1 1) $\rightarrow 2,576 \approx 2,505$	+ 0,071
(2 0 0) $\rightarrow 2,297 \approx 2,291$	+ 0,006	(1 1 2) $\rightarrow 2,333 \approx 2,291$	+ 0,042
(1 1 1) $\rightarrow 2,187 \approx 2,183$	+ 0,004	(1 1 3) $\rightarrow 2,045 \approx 2,183$	- 0,138
(2 1 1) $\rightarrow 1,687 \approx 1,690$	- 0,003	(2 1 0) $\rightarrow 1,693 \approx 1,690$	+ 0,003
(3 1 0) $\rightarrow 1,453 \approx 1,449$	+ 0,004	(1 0 6) $\rightarrow 1,463 \approx 1,449$	+ 0,014
(3 1 1) $\rightarrow 1,304 \approx 1,307$	- 0,003	(2 2 1) $\rightarrow 1,325 \approx 1,307$	+ 0,018

Se comparan los datos obtenidos de nuevo con las distancias teóricas correspondientes a los índices de Miller de las fases del rutilo y de la anatasa (Tabla 14).

Con las mediciones realizadas los datos se aproximan a la anatasa, pero esta vez coinciden aún más con los del rutilo con una media de desviación absoluta de tan solo 0,006. A partir de estos cálculos se deduce que, probablemente, la muestra tomada de la capa de anodizado sea en gran parte rutilo, pero también puede contener anatasa.

Contraste de desviaciones típicas:

$$(\text{Rutilo}) \rightarrow \sigma^2 = 0,000082 \rightarrow \sigma = 0,009055$$

$$\text{Error estándar: } \sigma/\sqrt{n} = 0,009055/\sqrt{6} = 0,003697$$

$$(\text{Anatasa}) \rightarrow \sigma^2 = 0,005276 \rightarrow \sigma = 0,072633$$

$$\text{Error estándar: } \sigma/\sqrt{n} = 0,072633/\sqrt{6} = 0,029652$$

$\sigma = 0,009055 < \sigma = 0,072633 \rightarrow$ La desviación típica de los datos medidos para el rutilo es mucho menor, por lo tanto es más probable que estos se correspondan a los datos dados por la muestra.

Figura 39. Circunferencias dibujadas y aproximadas a los anillos para cálculo de sus diámetros con cuatro nuevas

Se dibujan 4 circunferencias más para buscar y comprobar más similitudes con la anatasa y/o el rutilo (Figura 39).

$$\text{Diámetro anillo 7} = (5 \times 1607,7429 \text{ píxeles}) / 500 \text{ píxeles} = 16,077$$

$$\text{Diámetro anillo 8} = (5 \times 1811,0401 \text{ píxeles}) / 500 \text{ píxeles} = 18,110$$

$$\text{Diámetro anillo 9} = (5 \times 2125,0294 \text{ píxeles}) / 500 \text{ píxeles} = 21,250$$

$$\text{Diámetro anillo 10} = (5 \times 2430,5658 \text{ píxeles}) / 500 \text{ píxeles} = 24,306$$

Por lo tanto:

$$d_{hkl(7)} = 20/D = 20/16,077 = 1,244 \text{ Å}$$

$$d_{hkl(8)} = 20/D = 20/18,110 = 1,104 \text{ Å}$$

$$d_{hkl(9)} = 20/D = 20/21,250 = 0,941 \text{ Å}$$

$$d_{hkl(10)} = 20/D = 20/24,306 = 0,823 \text{ Å}$$

Del mismo modo anillos o puntos cercanos al centro son medidos:

$$\text{Diámetro anillo -1} = (5 \times 673,8314 \text{ píxeles}) / 500 \text{ píxeles} = 6,738$$

$$\text{Diámetro anillo -2} = (5 \times 615,0821 \text{ píxeles}) / 500 \text{ píxeles} = 6,151$$

$$\text{Diámetro anillo -3} = (5 \times 555,0762 \text{ píxeles}) / 500 \text{ píxeles} = 5,551$$

$$\text{Diámetro anillo -4} = (5 \times 310,5226 \text{ píxeles}) / 500 \text{ píxeles} = 3,105$$

Por lo tanto:

$$d_{hkl (-1)} = 20/D = 20/6,738 = 2,968 \text{ Å}$$

$$d_{hkl (-2)} = 20/D = 20/6,151 = 3,251 \text{ Å}$$

$$d_{hkl (-3)} = 20/D = 20/5,551 = 3,603 \text{ Å}$$

$$d_{hkl (-4)} = 20/D = 20/3,105 = 6,441 \text{ Å}$$

En la Tabla 15 puede verse a los planos a los que pertenecen los anillos tras la medición de los últimos anillos (del 7 al 10 y del -1 al -2).

Tabla 15. Tabla comparativa y analítica a partir de los datos obtenidos de la microscopía de transmisión con el segundo método y medidas de anillos complementarios

Rutilo (d_{hkl})	Desviación	Anatasa (d_{hkl})	Desviación
(0 2 2) $\rightarrow 1,244 = 1,244$	± 0	(2 0 7) $\rightarrow 1,104 = 1,104$	± 0
(5 2 1) $\rightarrow 0,820 \approx 0,823$	- 0,003	(0 4 1) $\rightarrow 0,942 \approx 0,941$	+ 0,001
(1 1 0) $\rightarrow 3,248 \approx 3,251$	- 0,003	(1 0 2) $\rightarrow 2,962 \approx 2,968$	- 0,006

c. Con un método inverso o inductivo

Con este método se dibujan las circunferencias correspondientes a los anillos tanto del rutilo como de la anatasa (los que han sido similares en el método anterior) y se comparan estos con los anillos obtenidos con el microscopio.

Se comparan entonces las circunferencias del rutilo y de la anatasa con los anillos de la imagen obtenida de la muestra con el TEM.

Las circunferencias correspondientes al rutilo superpuestas sobre la imagen de la muestra coinciden a simple vista en gran medida con los anillos de la imagen TEM. Sin embargo las de la anatasa, sobre todo las tres primeras se alejan un poco de los anillos, sobre todo la tercera que se aleja notablemente (Figura 40). Todas estas circunferencias tienen la tendencia de ser menores que los anillos de la imagen, excepto exactamente la tercera que es mayor. Es posible que la distancia tomada para dibujar este círculo no sea la correcta, por lo tanto se comprueba nuevamente con la distancia inmediatamente superior, pero este es el mismo que la circunferencia 2, por lo tanto, no es posible.

Estos son los cálculos de los diámetros para este tercer método:

Rutilo

$$\text{Diámetro anillo 1} \rightarrow d_{hkl(1)} = 2,487 = 20/D \rightarrow D_{(1)} = 20/2,487 = 8,042$$

$$\text{Diámetro anillo 2} \rightarrow D_{(2)} = 20/2,297 = 8,707$$

$$\text{Diámetro anillo 3} \rightarrow D_{(3)} = 20/2,187 = 9,145$$

$$\text{Diámetro anillo 4} \rightarrow D_{(4)} = 20/1,687 = 11,855$$

$$\text{Diámetro anillo 5} \rightarrow D_{(5)} = 20/1,453 = 13,765$$

$$\text{Diámetro anillo 6} \rightarrow D_{(6)} = 20/1,304 = 15,337$$

Anatasa

$$\text{Diámetro anillo 1} \rightarrow D_{(1)} = 20/2,576 = 7,764$$

$$\text{Diámetro anillo 2} \rightarrow D_{(2)} = 20/2,333 = 8,573$$

$$\text{Diámetro anillo 3} \rightarrow D_{(3)} = 20/2,045 = 9,780$$

$$\text{Diámetro anillo 4} \rightarrow D_{(4)} = 20/1,693 = 11,813$$

Diámetro anillo 5 $\rightarrow D_{(5)} = 20/1,463 = 13,671$

Diámetro anillo 6 $\rightarrow D_{(6)} = 20/1,325 = 15,094$

Figura 40. Imágenes comparativas con el tercer método a partir de las circunferencias obtenidas del rutilo (arriba), de la anatasa (abajo) y de la microscopía de transmisión

El segundo método utilizado consistente en usar un programa de dibujo vectorial resulta ser el más aproximado, por lo que se analizan en Tabla 16 los datos obtenidos. Los índices de Miller que aparecen en **negrita y subrayados** son los que se corresponden con los espaciados obtenidos de la imagen que

están más aproximados a los teóricos tanto del rutilo como de la anatasa. Sin embargo, esto no quiere decir que en un anillo de los medidos no puedan concurrir dos anillos que pertenezcan cada uno a cada fase del dióxido de titanio, puesto que los datos se aproximan mucho a los teóricos.

Tabla 16. Comparativa y analítica de d_{hkl} del rutilo y anatasa con distancias interplanares obtenidas de la imagen del TEM e índices de Miller correspondientes

Rutilo (d_{hkl})	Desviación	Anatasa (d_{hkl})	Desviación
<u>(1 1 0) $\rightarrow 3,248 \approx 3,251$</u>	- 0,003	(0 0 3) $\rightarrow 3,248 \approx 3,251$	- 0,079
(0 0 1) $\rightarrow 2,959 \approx 2,968$	- 0,009	<u>(1 0 2) $\rightarrow 2,962 \approx 2,968$</u>	- 0,006
<u>(0 1 1) $\rightarrow 2,487 \approx 2,505$</u>	- 0.018	(1 1 1) $\rightarrow 2,576 \approx 2,505$	+ 0.071
<u>(2 0 0) $\rightarrow 2,297 \approx 2,291$</u>	+ 0.006	(1 1 2) $\rightarrow 2,333 \approx 2,291$	+ 0.042
<u>(1 1 1) $\rightarrow 2,187 \approx 2,183$</u>	+ 0.004	(1 1 3) $\rightarrow 2,045 \approx 2,183$	- 0.138
<u>(2 1 1) $\rightarrow 1,687 \approx 1,690$</u>	- 0.003	<u>(2 1 0) $\rightarrow 1,693 \approx 1,690$</u>	+ 0.003
<u>(3 1 0) $\rightarrow 1,453 \approx 1,449$</u>	+ 0.004	(1 0 6) $\rightarrow 1,463 \approx 1,449$	+ 0.014
<u>(3 1 1) $\rightarrow 1,304 \approx 1,307$</u>	- 0.003	(2 2 1) $\rightarrow 1,325 \approx 1,307$	+ 0.018
<u>(0 2 2) $\rightarrow 1,244 = 1,244$</u>	± 0	(0 3 1) $\rightarrow 1,251 \approx 1,244$	+ 0.006
(4 1 0) $\rightarrow 1,114 = 1,104$	+ 0.010	<u>(2 0 7) $\rightarrow 1,104 = 1,104$</u>	± 0
(1 1 3) $\rightarrow 0,944 \approx 0,941$	+ 0.003	<u>(0 4 1) $\rightarrow 0,942 \approx 0,941$</u>	+ 0.001
<u>(5 2 1) $\rightarrow 0,820 \approx 0,823$</u>	- 0.003	(3 3 1) $\rightarrow 0,888 \approx 0,823$	+ 0.065

En conclusión, parece que en la imagen de la muestra de difracción de electrones de área seleccionada (SAED) se pueden observar varios anillos correspondientes al rutilo y varios correspondientes a la anatasa (Figura 41).

Por otro lado, con los análisis TEM también podemos conseguir imágenes que nos pueden servir para comprobar si realmente existe dióxido de titanio en la muestra, pues nos dan una idea sobre la presencia de cristales en la muestra y en el mejor de los casos es posible conocer qué variedad cristalina (anatasa, rutilo o brookita) al medir los espaciados. Además, el tamaño o forma de estos también nos guía a conocer los componentes. En las imágenes obtenidas del microscopio (Figura 42, Figura 43, Figura 44 y Figura 45) se puede apreciar

que existe estructura cristalina ordenada. En la Figura 46 algunas distancias interplanares están marcadas con una A de anatasa.

Figura 41. Imagen de TEM con 300 aumentos de la muestra del titanio anodizado, donde están dibujadas las circunferencias y se indican algunos de los índices de Miller de la anatasa (A) y del rutilo (R)

Figura 42. Imagen de la muestra con el microscopio de transmisión a 6000 aumentos

Figura 43. Imagen obtenida de la muestra con el microscopio de transmisión a 200000 aumentos

Figura 44. Imagen obtenida con el microscopio de transmisión a 400000 aumentos de la muestra, donde se puede observar la presencia de cristales

Figura 45. Imagen obtenida con el microscopio de transmisión a 600000 aumentos

Figura 46. Imágenes TEM, donde se percibe la presencia de cristales: algunas distancias interplanares están marcadas con A de anatasa

Se realizaron, también con el TEM (Figura 50), análisis por espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (XEDS), para comprobar los componentes (elementos químicos pero no compuestos) existentes en la muestra. Algunas de estas gráficas se muestran en la Figura 47, Figura 48 y Figura 49. En dichas gráficas se puede apreciar que dentro de la muestra raspada de la capa formada en la chapa metálica se encontraron elementos como el titanio y el oxígeno, lo que indica que es muy posible que se haya formado dióxido de titanio, pero además se encuentran restos de azufre (probablemente del electrolito de ácido sulfúrico). Asimismo, aparece en las gráficas carbono, que también estuvo presente en el proceso de anodizado inicial. Por último, se encuentran los elementos cobre (Cu) y silicio (Si). Los restos de cobre y de grafito encontrados también se atribuyen a la rejilla donde se deposita la muestra, para su observación al microscopio electrónico.

Aunque se esperaba obtener una mayor proporción de la variedad anatasa de TiO_2 , porque es la más apropiada para obtener buenos resultados posteriormente en los ensayos sobre el comportamiento fotocatalítico, no fue así, después de analizar los compuestos creados tras la anodización del titanio en la capa más espesa en este apartado de análisis y comparación de los productos obtenidos. Principalmente se formó rutilo. Por lo tanto, se realizan más pruebas con las nuevas muestras de la fase final, además de estudiar el comportamiento fotocatalítico.

Figura 47. Segunda gráfica XEDS obtenida de la muestra

Figura 48. Tercera gráfica XEDS obtenida de la muestra

Figura 49. Octava gráfica XEDS obtenida de la muestra

Figura 50. Microscopio electrónico de trasmisión usado (JEOL JEM 2100 HT)

4.1.6 Caracterización experimental final del TiO_2 soportado en titanio

En este apartado caracterizan y comparan las cuatro muestras finales de la Tabla 11 en la experimentación final.

Se realiza, en primer lugar, la caracterización con difracción de rayos X para conocer más sobre la composición y la estructura de las capas obtenidas. El escaneado se realiza con un instrumento de difracción de rayos X Philips PW3020 Cu-K α . Para ello se hace incidir la radiación K α proveniente de una lámpara de rayos X con un cátodo de cobre sobre la muestra y la intensidad de la radiación difractada se mide con un detector. Esta medida de la intensidad se realiza variando el ángulo de incidencia, que debe variar de una forma análoga a la que varía el ángulo de medida con el detector. El fenómeno que ocurre recibe el nombre de difracción, que simplificado sería un fenómeno de reflexión, que se da en las capas cristalinas más internas. La detección de la posición de los máximos de difracción en función del ángulo nos permite identificar las fases cristalinas haciendo uso de la ley de Bragg. En el caso del dióxido de titanio basta con realizar el registro en el rango angular de 20° a 30° en 2Theta para diferenciar las fases cristalográficas más comunes, pues es donde aparecen los picos más intensos o principales de las dos fases cristalinas, rutilo y anatasa. La aparición de un pico a 25.3° indica que la fase cristalina formada es la anatasa. Por otra parte, si aparece un máximo en la posición angular de 27.3° sería la variedad cristalina rutilo la que se forma. Estos dos picos se encuentran en el diagrama de difracción del catalizador comercial TiO_2 de la empresa Degussa (Figura 30), pues contiene tanto anatasa como rutilo.

En la Figura 51 se incluye el diagrama de difracción de la muestra Pt 90, donde se observa la presencia de la fase cristalina variedad anatasa por tener un pico en 25.3° aproximadamente. Asimismo, en todos los diagramas de difracción de las muestras obtenidas mediante los procedimientos expuestos en la Tabla 11 y tratados térmicamente aparece el pico a 25.3°, indicativo de que se ha formado la fase cristalina anatasa y de que, en principio, no aparece la fase rutilo (Figura 52).

Figura 51. Gráfica de difracción de rayos X de muestra Pt 90, donde se puede apreciar la presencia de anatasa (A); el rango de las abscisas va desde 20 a 30 grados (ángulo de difracción 2θ) y la intensidad en el eje de ordenadas se muestra en unidades arbitrarias

Figura 52. Gráfica de difracción de rayos X de muestras con tratamiento térmico donde se puede apreciar la presencia de anatasa; el rango de las abscisas va desde 20 a 30 grados (ángulo de difracción 2θ) y la intensidad en el eje de ordenadas se muestra en unidades arbitrarias

También se realizan análisis de espectroscopía Raman, de absorbancia en luz visible y UV y con el espectrofotómetro de transformada de Fourier (IR-TF) para estudiar las muestras.

Los datos de espectroscopía Raman fueron posibles gracias al instrumento EZRaman-N Raman de Enwave Optronics. Las gráficas de luz UV y visible se realizan con un espectrofotómetro Cary 60 UV-Vis de Agilent Technologies (el

mismo que se usa para medir la degradación del azul de metileno durante los test de fotocátalisis). Los espectros de transformada de Fourier se obtienen con un espectrómetro Thermo-Nicolet iS10 FT-IR con una unidad de reflectancia total atenuada.

Figura 53. Espectro Raman de muestra Pt 90 comparada con referencias

Figura 54. Espectro Raman de muestras tratadas térmicamente

Con respecto a la espectroscopía Raman, la Figura 53 muestra el espectro de la muestra Pt 90 comparada con las referencias de rutilo, anatasa, Degussa P-25 y titanio puro. En la Figura 54 se ven los análisis de las muestras tratadas térmicamente. Los picos de Raman a 143, 399, 514, 639 cm⁻¹ corresponden a

los principales de la fase de anatasa y a $235, 447, 612 \text{ cm}^{-1}$ corresponden a los de rutilo (Brunella et al., 2007). Las gráficas obtenidas de las cuatro muestras son muy similares, obteniendo un pico de anatasa en aproximadamente un número de onda de 822 cm^{-1} y dos más en 143 cm^{-1} y 514 cm^{-1} aparecen ligeramente. Sin embargo, a pesar de encontrarse estos picos en las gráficas, no se encuentran de forma muy definida. Por lo tanto, este análisis no confirma la presencia de las fases de anatasa y/o rutilo. Probablemente la capa de dióxido de titanio obtenida no sea lo suficientemente gruesa y los espectros son una suma de sus espectros con los del titanio puro; se superponen.

En lo que a las gráficas en luz UV y visible se refiere, se obtienen las gráficas de la Figura 55 y Figura 56. Los espectros de las cuatro muestras son bastantes similares, pero difieren notablemente de la que presenta el espectro del titanio puro previo al anodizado.

Figura 55. Espectros de absorbancia en UV y luz visible de las muestras Pt 90 en comparación con titanio puro y P-25

El compuesto de TiO_2 P-25 de Sigma-Aldrich también se estudia como referencia, puesto que es uno de los fotocatalizadores tanto de aire y como de agua más usados. Este óxido se obtiene en forma de polvo y contiene ambas fases rutilo y anatasa (Ohtani et al., 2010). La absorbancia del TiO_2 P-25 de Sigma-Aldrich es comúnmente alta en el rango de luz ultravioleta, pero se va reduciendo a medida que incrementa la longitud de onda, experimenta un gran salto que da a conocer su banda prohibida o brecha energética (en inglés

bandgap) en el umbral entre el UV y la luz visible, manteniéndose bajo en esta última. En el caso de todas las cuatro muestras experimentales, la banda prohibida resulta estar en el rango 3-3,2 eV tras extrapolar, hecho que es coherente con los valores típicos del dióxido de titanio en fases cristalinas. En las longitudes de onda de luz visible, las muestras presentan una gráfica con forma sinusoidal, mientras que el P-25 muestra un espectro de absorbancia en este rango plano y lineal. Esto se debe a que los óxidos presentan un color de interferencia, esto es que no son grises como el titanio puro ni blancos como el P-25, sino que en este caso específico, presentan colores con tonalidad azul-verde causados por la interferencia entre las capas de óxido nanométricas y la luz (Diamanti et al., 2014).

Figura 56. Espectros de absorbancia en UV y luz visible de las muestras tratadas térmicamente

Es interesante observar que la muestra que tenía un comportamiento que difería más de las demás durante la anodización, es decir, la anodizada en presencia de platino como cátodo, es la que muestra una gráfica de absorbancia más alta, lo que significa que el color obtenido fue menos intenso. La causa se relaciona también con las diferencias que tienden a tener más disipaciones y aumento del tiempo de anodizado, lo que significa menor homogeneidad del óxido, probablemente debido a defectos de composición y estructurales que serían también responsables de una pérdida en transparencia y, por lo tanto, una disminución de la intensidad en el color como se aprecia también en la Tabla 24, el valor L que describe la luminosidad de

color es menor tanto antes como después del tratamiento térmico en el caso de la muestra anodizada en presencia de platino.

Figura 57. Espectro de IR-TF de la muestra anodizada durante 90 minutos (Pt 90) comparado con el de la fase cristalina de dióxido de titanio anatasa

Figura 58. Espectros de IR-TF de las muestras anodizadas y tratadas térmicamente (Ti TT, C TT y Pt TT) comparados con los del titanio puro y con la fase cristalina de dióxido de titanio anatasa

Adicionalmente, el estado de oxidación de las muestras se analiza con espectrofotómetro de transformada de Fourier (IR-TF). Todas las muestras muestran un pico en los patrones de la gráfica obtenidos en aproximadamente un número de onda de 670 cm^{-1} , mientras que el titanio puro no sigue este comportamiento. Este pico es característico de la cristalización del dióxido de titanio tanto en la forma de anatasa como de rutilo. En el caso de la muestra anodizada con platino como cátodo durante 90 minutos, aparecen picos en

alrededor de 1450, 1750 y 2900 cm^{-1} (Figura 57). Además, aparecen algunos picos ilustrativos de anatasa en aproximadamente números de onda de 1630 cm^{-1} y 2900 cm^{-1} en las muestras tratadas térmicamente como se puede ver en la Figura 58, confirmando los resultados de difracción de rayos X.

Por otro lado, se realizan análisis SEM de las muestras tratadas térmicamente antes y después de este tratamiento con un instrumento Carl Zeiss AG-EVO® Series 50 con el fin de estudiar las diferencias que surgen en las muestras.

En la Figura 59 (a), que consiste en una imagen de microscopía electrónica de las muestras antes del tratamiento térmico, se pueden apreciar una superficie bastante lisa con algunos pequeños cráteres posiblemente debidos al rápido crecimiento del óxido y al comienzo del fenómeno de deposición anódica, el cual está aún en una fase muy temprana. La superficie del óxido se modifica después del tratamiento térmico (Figura 59 (b)): de hecho, pequeños rasgos o formas distintivas aparecen en la superficie del óxido, lo que se interpreta como la formación de fases cristalinas, como también se concluye los resultados de difracción de rayos X. Por otro lado, no se aprecian diferencias significativas en las imágenes obtenidas en función del cátodo empleado.

Figura 59. SEM de las muestras antes (a) y después del tratamiento térmico (b)

4.1.7 Experimentación del comportamiento fotocatalítico del titanio más TiO_2

Este apartado resume el estudio del comportamiento fotocatalítico de los recubrimientos de TiO_2 soportados sobre titanio metálico. Por otro lado, también se mide el comportamiento de muestras sin semiconductor como referencia.

A continuación se describen los procesos seguidos en los ensayos seleccionados para determinar el comportamiento fotocatalítico: el método de la rodamina-B y el que utiliza azul de metileno.

4.1.7.1 Método de la rodamina-B

El diseño experimental para ensayar las propiedades fotocatalíticas de las muestras de titanio con TiO_2 se realiza primeramente con el método de la rodamina-B. El experimento se realiza en paralelo parcialmente y en un periodo corto de tiempo por si la lámpara envejeciese y se obtuvieran resultados alterados. El procedimiento a seguir es el siguiente:

1. En primer lugar se enciende una lámpara con espectro similar al de la luz solar, en este caso una OSRAM ULTRA-VITALUX con una potencia de 300 W, para que se caliente (al menos unos 15 ó 20 minutos) y también el espectrofotómetro para que se caliente su lámpara igualmente.
2. Durante ese tiempo de calentamiento se realiza la concentración de Rodamina (RhB) con fórmula química $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$, que es de 10^{-5} M (0.00001), que sirve como modelo de contaminante. Se prepara un litro de dicha concentración (5 ml en un litro de agua destilada) y se utiliza para cada test realizado. Como la concentración es muy pequeña se puede medir también en peso para comprobarlo, asemejándolo al agua. Se utilizan para el test tres vasos de precipitados. Uno de ellos contiene tan solo 10 ml de la solución, que nos sirve de referencia, puesto que la rodamina también se degrada con la luz ultravioleta por fotólisis. Los otros dos contienen las muestras a medir inmersas en la solución, también de 10 ml.

3. Más tarde, cuando la lámpara ya se ha calentado, se usa el radiómetro con un UM-10 UV discontinuo de Konica Minolta para encontrar tres puntos donde la radiación sea de $2,5 \text{ mW/cm}^2$ (en el radiómetro aparece $2500 \text{ } \mu\text{W/cm}^2$). En realidad se buscan puntos con aproximadamente $2700 \text{ } \mu\text{W/cm}^2$ porque el radiómetro tiene una altura, por lo que cambia la radiación en aproximadamente $200 \text{ } \mu\text{W/cm}^2$. La tolerancia admitida entre los tres puntos es de unos $50 \text{ } \mu\text{W/cm}^2$. La estructura que sujeta la lámpara puede hacer cambiar la distancia de la lámpara a los objetos a radiar y en nuestro caso la altura equivale a una distancia de aproximadamente 20 cm.

4. Posteriormente, se comienza a tomar medidas con el espectrofotómetro. Para ello se escoge la longitud de onda de 550 nm que corresponde a la máxima absorción de la radiación de luz visible de la rodamina-B. Se realiza primeramente la medida a tiempo cero y para ello se toman tres cubetas de medición, para cada vaso de precipitados citado anteriormente, en total tres, que han de usarse durante todo el test para los mismas muestras. También se necesitan tres pipetas para rellenar las cubetas en cada medición. De igual modo, cada pipeta corresponde a cada vaso de precipitados durante todo el test. Antes de medir, se debe calibrar con una cubeta conteniendo agua destilada o desmineralizada (la usada para realizar la solución de rodamina requerida). Obtenemos entonces tres datos de partida, a tiempo cero, para la primera medición de las tres cubetas con una pequeña parte de la disolución de rodamina de cada vaso.

5. A continuación se devuelve el contenido tomado para medir a sus vasos correspondientes, que van colocados sobre los tres puntos de radiación similar. Además, van cubiertos con vidrios cuadrados de cuarzo que dejan pasar la luz ultravioleta pero evitan que se vaya el agua evaporada por el calor y dé concentraciones mayores de rodamina-B en las mediciones. Se lavan las pipetas y las cubetas, que deben estar completamente secas para la siguiente toma de muestras, una hora más tarde.

6. Antes de tomar las segundas y posteriores muestras y de introducirlas en las cubetas secas, se debe recoger el agua de condensación de las paredes (debido al calor de la lámpara) y unirlo con el contenido de solución de

rodamina girándolo cuidadosamente, puesto que la pérdida de esa agua haría que la concentración fuese más alta. Se miden de nuevo las absorbancias y se vierte el contenido de nuevo a su vaso correspondiente. Entonces se cambian los vasos de posición para que se sitúen en distintos puntos cada hora. El proceso se repite seis veces, por lo que el test dura seis horas. Se monitorean, entonces, los cambios en la concentración (reducción) de rodamina-B (de forma similar a lo que ocurriría con los contaminantes) debidos a la fotoactividad del dióxido de titanio midiendo la variación de su absorbancia por espectrofotometría. El espectrofotómetro utilizado es un Thermo Scientific™ Spectronic 200 (Figura 60).

Figura 60. Espectrofotómetro utilizado (Thermo Scientific™ Spectronic 200) y muestras de rodamina-B tomadas y medidas durante el test de fotocatalisis

4.1.7.2 Método del azul de metileno (AM)

Por otro lado, se realizan pruebas con azul de metileno (CI 52015 o $C_{16}H_{18}N_3SCl$). Para el desarrollo experimental de este método nos basamos en el método utilizado en Bordes et al. del 2007 ya explicado anteriormente, sin embargo, difiere en parte. Se desarrolla de la siguiente forma:

En primer lugar, se preparan disoluciones de azul de metileno en agua destilada con una absorbancia que en todos los casos se aproxima a 1 y es de 10^{-5} M. En este caso el test tiene una duración de tres horas y media, durante las cuales se irradian las muestras conteniendo 10 ml de la solución del tinte de una forma similar al test de rodamina-B con una lámpara Newport® y modelo 67005 de Oriel Instruments U.S.A. con espectro similar a la luz solar natural y

tiene una potencia en este caso de 500 W. La distancia de la lámpara a la disolución es de 20 cm. Tras cada exposición a la luz, después de un tiempo de 30 minutos, se determina la absorbancia de azul de metileno (relativa a la concentración) de cada probeta con las muestras (Figura 61) hasta el tiempo de 3,5 horas.

La temperatura ambiente, de unos 20 °C, no cambia apreciablemente durante los ensayos.

De igual modo que con el test de rodamina-B se buscan tres puntos con una intensidad similar bajo la lámpara para colocar las muestras durante el test y hay que cerciorarse de que la lámpara y el espectrofotómetro estén calientes. Sin embargo, en este caso no se usan vidrios de cuarzo para cubrir las muestras, pues la lámpara tiene un sistema de ventilación propio que evita que el calor evapore el agua contenida en la concentración.

En el caso del AM se observa el pico de máxima absorbancia a una longitud de onda de aproximadamente 665 nm y el AM también se degrada por fotólisis, por lo que hay que tener en cuenta que la solución debe estar en un sitio oscuro mientras no se está realizando el ensayo. Esta solución también nos sirve como referencia durante el ensayo para observar la degradación por fotólisis. Las demás características del ensayo son similares al test de la rodamina-B.

Figura 61. Muestras de azul de metileno tomadas y medidas durante el test de fotocatalisis

El plan experimental se divide en dos fases:

4.1.7.3 Fase 1

En la fase 1 se realizan pruebas a modo de ensayo para definir la preparación óptima de las muestras finales (Tabla 11), que son estudiadas de una forma más rigurosa en la fase 2.

En esta fase se utiliza el ensayo de RhB. Además, se realizan pruebas para comprobar que las muestras mejoran la fotoactividad tras el tratamiento térmico, por lo que diversas muestras fueron sometidas al ensayo antes y después del tratamiento. Se estudian las muestras que habían sido anodizadas con platino como cátodo a 25 V y a 60 V, durante 1 minuto y 90 minutos respectivamente. Para ello, se divide la muestra en dos y se trata térmicamente (500 °C durante dos horas) solo una mitad de ellas.

En la Tabla 17 se pueden ver los resultados de uno de los test realizados a las muestras sin tratar térmicamente y en la Tabla 18 las mismas tipologías pero después de haber estado en el horno. Hay que tener en cuenta que si la superficie de la muestra es la mitad, la eficiencia también es menor, siempre que la superficie esté cubierta de contaminante (en este caso de tinte o colorante).

Tabla 17. Datos obtenidos en uno de los test de fotocátalisis con las muestras anodizadas con platino como cátodo a 25 V y a 60 V durante 1 minuto y 90 minutos respectivamente antes de ser tratadas térmicamente y disminución en % de la concentración de rodamina a partir de los datos obtenidos

Tiempo	0	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h
25 V/1 min	0,996	0,944	0,922	0,899	0,886	0,87	0,861
Disminución en %	0	5,221	7,430	9,739	11,044	12,651	13,554
60 V/90 min	1	0,914	0,869	0,827	0,805	0,77	0,717
Disminución en %	0	8,600	13,100	17,300	19,500	23,000	28,300

Los resultados obtenidos mostraron que las muestras anodizadas a 60 V mejoran la eficiencia tras ser tratadas térmicamente, sin embargo las muestras anodizadas a 25 V no varían después del tratamiento térmico (Figura 62). Posiblemente la mayor parte de la capa de dióxido de titanio es amorfa y no se cristaliza en el horno. Por esta razón, las muestras finales se realizan a 60 V.

Tabla 18. Datos obtenidos en otro de los test de fotocátalisis con las muestras anodizadas con platino como cátodo a 25 V y a 60 V durante 1 minuto y 90 minutos respectivamente tratadas térmicamente y disminución en % de la concentración de rodamina a partir de los datos obtenidos

Tiempo	0	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h
25 V/1 min	0,998	0,956	0,927	0,904	0,892	0,875	0,864
Disminución en %	0	4,208	7,114	9,419	10,621	12,325	13,427
60 V/90 min	0,973	0,925	0,846	0,797	0,744	0,702	0,675
Disminución en %	0	4,933	13,052	18,088	23,535	27,852	30,627

Figura 62. Gráfica con la progresión de degradado/concentrado de la solución de rodamina según la absorbancia obtenida con el espectrofotómetro con las muestras anodizadas con platino como cátodo a 25 V y a 60 V durante 1 minuto y 90 minutos respectivamente antes y después del tratamiento térmico (TT se refiere a las muestras tratadas térmicamente)

4.1.7.4 Fase 2

En este apartado se realizan pruebas de fotocátalisis con las muestras finales de la Tabla 11. Las pruebas se realizan dos veces para confirmar repetibilidad.

El mecanismo de su actividad fotocatalítica se puede entender como se ha explicado previamente. Los electrones de las partículas del dióxido de titanio de las muestras son excitados y saltan de la banda de valencia a la banda de conducción, puesto que absorben fotones con una energía en nuestro caso en el rango de 3-3,2 eV, típica del TiO_2 cristalino y se crean pares de electrón-hueco. En presencia de agua y oxígeno se crean radicales hidróxilos y superóxidos. Ambos degradan el tinte orgánico del test (se reduce su

concentración y su color es menos intenso) verificando la fotoactividad de las muestras como se puede observar en la Figura 63.

Figura 63. Soluciones de rodamina con las muestras C TT (1), Ti TT (2) y la de referencia (R) después de las 6 horas de irradiación durante el test de fotocátalisis

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

En la Tabla 19 se muestran los resultados obtenidos al realizar el test de fotocátalisis y en la Tabla 20 se ven los porcentajes de disminución de la concentración de rodamina-B. En estas se puede observar que todas las muestras obtienen una reducción de la absorbancia (que está directamente relacionada con la concentración de rodamina-B) de más del 44 %, sin embargo la solución de referencia solo obtuvo una reducción del 8,6 %, que representa la reducción de la concentración de RhB debido a la fotólisis que se produce por la exposición a luz UV.

Tabla 19. Datos obtenidos en uno de los test de fotocátalisis con las muestras Pt 90, C TT, Ti TT, Pt TT y la muestra de referencia

Tiempo	0	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h
Pt 90	1,000	0,871	0,768	0,692	0,648	0,597	0,555
C TT	0,980	0,868	0,749	0,636	0,543	0,477	0,411
Ti TT	1,000	0,762	0,615	0,484	0,384	0,300	0,247
Pt TT	0,989	0,876	0,782	0,727	0,649	0,597	0,550
Referencia	1,030	0,991	0,979	0,97	0,96	0,949	0,941

Tabla 20. Disminución en % de la concentración de rodamina a partir de datos obtenidos en la Tabla 19

Tiempo	0	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h
Pt 90	0	12,900	23,200	30,800	35,200	40,300	44,500
C TT	0	11,429	23,571	35,102	44,592	51,327	58,061
Ti TT	0	23,800	38,500	51,600	61,600	79,000	75,300
Pt TT	0	11,426	20,930	26,491	34,378	39,636	44,388
Referencia	0	3,786	4,951	5,825	6,796	7,864	8,641

Los nuevos datos de la repetición de los ensayos se muestran en la Tabla 21 y Tabla 22. Los datos obtenidos son muy similares en ambas observaciones. En las gráficas de la Figura 64 y la Figura 65 se muestra la disminución media de los dos test, cuyos datos se asumen como descriptivos, puesto que la desviación estándar es baja para todos los casos (muestra Pt 90 = 1,85121; C TT = 1,48563; Ti TT = 1,55776; Pt TT = 0,410122 y referencia = 2,29173).

Tabla 21. Datos obtenidos en la repetición del test de fotocatalisis con las muestras Pt 90, C TT, Ti TT, Pt TT y la muestra de referencia

Tiempo	0	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h
Pt 90	0,967	0,871	0,751	0,692	0,64	0,599	0,562
C TT	0,990	0,876	0,781	0,672	0,584	0,504	0,436
Ti TT	0,959	0,781	0,647	0,537	0,421	0,329	0,258
Pt TT	0,977	0,858	0,782	0,724	0,657	0,607	0,549
Referencia	1,000	0,987	0,982	0,977	0,971	0,949	0,946

Tabla 22. Disminución en % de la concentración de rodamina a partir de datos obtenidos en la Tabla 21

Tiempo	0	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h
Pt 90	0	9,928	22,337	28,438	33,816	38,056	41,882
C TT	0	11,515	21,111	32,121	41,010	49,091	55,960
Ti TT	0	18,561	32,534	44,004	56,100	65,693	73,097
Pt TT	0	12,180	19,959	25,896	32,753	37,871	43,808
Referencia	0	1,300	1,800	2,300	2,900	5,100	5,400

La Figura 64 muestra la disminución de las muestras Pt 90, la cual consigue una reducción del 43 % de media, muy similar a la muestra Pt TT, que es por otra parte, mucho mayor que con el mismo tipo de muestra anodizada solo

durante un minuto. Este comportamiento parece lógico si se sigue la ecuación de la ley de Faraday y que se refiere al proceso de electrólisis (Ecuación 5):

$$\text{(Ecuación 5): } n^{\circ} \text{ masa-equivalente} = (I \times t) / 96500$$

En esta ecuación, el número de masa equivalente es el número de equivalentes de la sustancia liberada (el dióxido de titanio obtenido) en el electrodo (la muestra de titanio), I es la intensidad o corriente aplicada y t es el tiempo total que esa corriente es aplicada, así que suena razonable que el espesor de la capa de óxido sea proporcional al tiempo y, a su vez, a mayor espesor, mayor eficiencia fotocatalítica.

Figura 64. Degradación de RhB en contacto con las muestras Pt 90 y de referencia

Figura 65. Degradación de la solución de RhB en contacto con las muestras tratadas térmicamente y de referencia

Los resultados obtenidos según el tipo de cátodo fueron los siguientes:

Por otro lado, además, se observan diferencias entre la fotoactividad de todas las muestras en cuanto al tipo de cátodo utilizado. Anodizar con platino como cátodo resulta ser la opción que obtiene menos rendimiento fotocatalítico, una reducción de aproximadamente el 44 % y con titanio como cátodo se obtiene la mejor fotoactividad (una degradación del 74 %). En el caso del carbono como cátodo, se consigue una reducción de la concentración de RhB de 57 %.

Esto significa que la elección del contraelectrodo no solo afecta a la velocidad de crecimiento del óxido y sus defectos, lo que es responsable de más disipaciones de corriente en el proceso, sino que también afecta a la fotoactividad a pesar de tener un grado de cristalización similar. En este caso, se necesitan dos minutos para llegar al voltaje deseado, en comparación con el minuto que se necesita con los otros dos tipos de muestras. Es conocido que cuanto más rápidamente ocurra la semirreacción en el contraelectrodo o electrodo auxiliar, mejor es para el proceso (en este caso el anodizado) en el electrodo de trabajo, así que parece lógico y sensato que el óxido formado con platino como cátodo sea más defectuoso y por lo tanto, menos fotoactivo debido a la recombinación de los portadores de cargas en los defectos del óxido.

Adicionalmente, las muestras que mostraron un comportamiento similar en el proceso de anodizado (con titanio y con carbono como contraelectrodos) también resultaron obtener una fotoactividad bastante diferente. La razón puede encontrarse en la contaminación del óxido por el carbono que se disuelve en el electrolito ácido usado en el anodizado y que puede que se incorpore en el óxido durante el proceso de crecimiento afectando a su química y, por consiguiente, a sus propiedades electrónicas. A pesar de esto, otros autores afirman que el dopaje de carbono (o impureza) probablemente mejora la fotoactividad bajo la luz visible (Kaneko et al., 2017), lo que también explica que con este cátodo se obtenga mejor fotoactividad que con el platino.

Los resultados obtenidos del análisis estadístico con respecto a las muestras tratadas térmicamente con distintos cátodos fueron los siguientes:

Las diferencias entre las muestras tratadas térmicamente se analizan estadísticamente. Además, se realizan más tandas con réplicas de las muestras realizándose el ensayo también con estas para obtener más datos. Algunos de estos datos se toman aleatoriamente para realizar un análisis estadístico y se pueden ver en la Figura 66. Para conocer si existen diferencias estadísticamente significativas entre los resultados obtenidos, se lleva a cabo un test de prueba F de Fisher con los test realizados con dos de las tandas que se muestran en la Tabla 23.

Figura 66. Gráfica con resultados de varios test de fotocatalisis con dos tandas de todas las muestras finales y de referencia

Tabla 23. Resumen de las reducciones porcentuales de cada muestra en cuatro pruebas después de las 6 horas de irradiación y datos estadísticos

Muestra	Degradación rodamina-B (%)				Datos estadísticos	
	Primera tanda		Segunda tanda		Media	Desviación estándar
	Primer test	Segundo test	Tercer test	Cuarto test		
Referencia	8,6	5,4	7,1	8,1	7,3	1,4
C TT	58,1	56,0	52,0	44,1	52,5	6,2
Ti TT	75,3	73,1	63,5	72,1	71,0	5,2
Pt TT	44,1	43,8	34,3	46,9	42,3	5,5

Específicamente, el test F de Fisher se aplica con un nivel de confianza del 95 %, analizando la hipótesis nula de que las medias de las muestras son iguales para aceptar esta o rechazarla. Este procedimiento compara varias muestras y verifica si existen diferencias significativas entre los valores obtenidos por ellas. El P-valor evalúa en qué medida los datos apoyan el argumento de que las muestras obtienen un comportamiento fotocatalítico desigual, que sería en el caso de que el P-valor (valor de probabilidad) sea menor de 0,05. Los resultados de este test nos muestran que hay una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de las cuatro muestras (contando con la muestra de referencia) a un nivel de significancia del 5 %, puesto que el P-valor que se obtiene es 0,0002.

Otras pruebas realizadas para confirmar resultados fueron:

La prueba de rango múltiple de Duncan se aplica para determinar qué medias son significativamente diferentes de otras, indicando que los seis posibles pares de muestras muestran diferencias a un nivel de confianza del 95 %. Se aplica también la prueba de Kruskal-Wallis, que obteniendo un P-valor de 0,012 se sitúa por debajo del 0,05 que indica también que existen diferencias significativas entre las medianas a un nivel de confianza del 95 %.

Figura 67. Resultados del primer test de fotocátalisis realizado con las muestras anodizadas a 60 voltios y durante 90 minutos con platino como electrodo o cátodo con el test de azul de metileno

Por otra parte, se realizan test de azul de metileno con la muestra Pt 90 y con una muestra de titanio sin anodizar según el método explicado. La gráfica que se obtiene con las mediciones cada 30 minutos de tiempo de las concentraciones de cada paso puede verse en la Figura 67.

Se observa una reducción de aproximadamente un 30 % en tan solo la primera media hora y un 70 % al finalizar el test. Hay que tener en cuenta que a pesar de la menor duración del test comparado con el de RhB las muestras se someten a más intensidad de luz por ser la lámpara de una potencia superior a la usada en el test de RhB (300 W frente a los 500 W de la usada en el test de AM) y por lo tanto se obtienen diferentes rendimientos con las mismas muestras que con el test de RhB, de igual forma que la probeta de referencia sin muestra se degrada también más por la fotólisis con más potencia de luz como se puede ver en la Figura 68, donde se muestran las reducciones porcentuales en función del tiempo. En esta también se observa que la muestra de titanio puro obtiene una reducción un poco mayor que la solución de referencia, por lo tanto mucho menor que la muestra Pt 90 y, sobre todo, es menor después de la primera media hora donde obtiene una constante de degradación entre 1-3 % cada media hora.

Figura 68. Variación en la concentración de AM bajo la radiación de la lámpara de la solución en contacto con la muestra de titanio anodizado a 60 V durante 90 minutos, la de referencia y otra con una muestra de titanio puro

4.1.8 Estudio de otras propiedades del titanio con revestimiento de TiO_2

Es importante comprobar cómo cambian las propiedades al añadir el nuevo compuesto o capa de dióxido de titanio sobre el sustrato de titanio, porque la durabilidad o estabilidad de este soporte, u otras propiedades, se puede ver afectadas o mejoradas por el TiO_2 .

Si nos fijamos en la lista de propiedades de las aleaciones de titanio obtenida del programa informático CES de GRANTA y citada en el apartado 1.3.2, vemos algunas propiedades que pueden ser estudiadas y comparadas con la chapa sin anodizar. Como propiedades generales aparecen la densidad y/o el precio.

Por otro lado, están las propiedades mecánicas como la dureza, el módulo de Young o la resistencia a la fatiga, pero también son interesantes, aunque no aparecen en la lista, la rugosidad mecánica (R_a , definida con unidades de μm) que se mide con un rugosímetro como en Bordes et al. (2007), en Rayón et al. (2012) o con un perfilómetro (modelo Mahr M4P) en Graziani et al. (2013 y 2014) o la resistencia al rayado, a la fricción o al desgaste medidas mediante un estudio tribológico (Rayón et al., 2012).

En cuanto a las propiedades térmicas y de combustión, las muestras pasan de ser un conductor pobre a ser sustrato con un conductor solo un poco más pobre aún. Otras propiedades son la resistencia térmica, que puede verse afectada por la nueva capa, aunque probablemente no lo suficiente al ser el espesor de la capa muy pequeño comparado con el espesor del titanio y, además, las resistencias térmicas del dióxido de titanio y del titanio se asemejan: la resistencia térmica del TiO_2 va desde 0,2 a 0,4 $\text{m}^\circ\text{C/W}$ y la de las aleaciones de titanio de 0,0833 a 0,2 $\text{m}^\circ\text{C/W}$. De igual modo pasa con el coeficiente de expansión térmica, que va desde 7,9 a 11 $10^{-6}/^\circ\text{C}$ en el titanio y de 8 a 10 en el dióxido de titanio, el punto de fusión de 1480 a 1680 $^\circ\text{C}$ y 1855 $^\circ\text{C}$ respectivamente o el calor específico de 520 a 600 $\text{J/kg}^\circ\text{C}$ en el titanio y de unos 700 $\text{J/kg}^\circ\text{C}$ en el dióxido. Siendo la temperatura máxima de servicio de las aleaciones de titanio de 297 a 697 $^\circ\text{C}$, la del nuevo titanio anodizado, se reduciría a aproximadamente 550 $^\circ\text{C}$ si no esperamos que la fase anatasa de la

capa pase a ser rutilo. Por último, tanto el titanio como el dióxido de titanio no son inflamables, por lo que el conjunto de ellos tampoco lo será.

Algunas propiedades higrotérmicas son la absorción de agua, la permeabilidad al vapor de agua o al aire o la resistencia a las heladas. Se añade además, relativo al agua, una magnitud que se relaciona con la autolimpieza: el ángulo de contacto, característico de los materiales fotocatalíticos, que se estudia más detenidamente en este capítulo.

En cuanto a las propiedades eléctricas, con el estudio fotocatalítico ya se analizan parte de estas propiedades que, como se ha podido comprobar, difieren notablemente de las del titanio sin anodizar; se puede observar que las muestras pasan de ser un buen conductor a ser sustrato de un semiconductor.

Otras propiedades son las ópticas como el color, la transmisividad o reflectancia, que son también estudiadas a continuación en esta tesis en el apartado de colorimetría y, en cuanto a la transparencia, las piezas anodizadas siguen siendo opacas.

Además, pueden estudiarse las propiedades acústicas como la absorción acústica, la cual es pobre en las aleaciones de titano o el aislamiento acústico que, sin embargo, es bueno. De nuevo el espesor de la capa sería muy pequeño en comparación con el soporte, por lo que afectaría a estas propiedades solo ligeramente.

La durabilidad de las aleaciones de titanio, a parte de la resistencia al desgaste que puede verse limitada, es excelente frente a casi todos los agentes: tan solo con los ácidos fuertes y los álcalis fuertes es aceptable. Después del anodizado se convierte en aún más resistente a la corrosión gracias a su nueva capa protectora, sin embargo, el sustrato está protegido, pero la capa de dióxido de titanio sí podría verse afectada por agentes como la luz ultravioleta y afectar su actividad fotocatalítica, por esa razón existen muchos estudios al respecto.

También son importantes la energía y CO_2 necesarios en la producción primaria del material, así como la huella de CO_2 y energía para el procesado del material y su reciclado o la posible fracción de reciclado. A estos aspectos

habría que sumarles el anodizado y tratamiento térmico de las piezas y analizar cómo afectaría al procesado y al reciclado del material.

Otra propiedad especial del TiO_2 es el electrocromismo, que es una mezcla entre propiedad eléctrica y óptica. Consiste en el cambio reversible de la transmitancia o reflectancia cuando se les aplica un voltaje en presencia de un electrolito y entre sus aplicaciones se encuentra la de las ventanas inteligentes (Tuesta y Gutarra, 2004), que regulan la radiación solar para ahorrar energía.

En este apartado se estudian la densidad, el color, la dureza, la absorción o el ángulo de contacto. El resto de las propiedades serán objeto de investigaciones futuras.

4.1.8.1 Densidad

En este apartado se analiza la densidad como propiedad general y para ello se recuerda la densidad del titanio que va desde $4,4\text{e}3$ a $4,8\text{e}3 \text{ kg/m}^3$ y la del TiO_2 de $3,9\text{e}3$ a $4,3\text{e}3 \text{ kg/m}^3$ según la fase, por lo tanto son muy similares. Para ello se realiza una prueba con las muestras de la Figura 69. En primer lugar, se pesan muestras sin anodizar, obteniendo una media de 2,20 g. En segundo lugar, las muestras anodizadas, obteniendo una media de 2,21 g en la muestra dorada; de 2,22 g en el púrpura; de 2,20 g en el azul oscuro y de 2,20 g en el azul claro.

Siendo el volumen de las muestras: $0,1 \text{ cm} \times 4,91 \text{ cm}^2 = 0,491 \text{ cm}^3$

Entonces, la densidad de las muestras sin anodizar sería: $2,20 \text{ g} / 0,491 \text{ cm}^3 = 4,48 \text{ g/cm}^3 = 4,48\text{e}3 \text{ kg/m}^3$

Por lo tanto, las densidades de los anodizados serían:

Dorado $\rightarrow 2,21 \text{ g} / 0,491 \text{ cm}^3 = 4,50 \text{ g/cm}^3 = 4,50\text{e}3 \text{ kg/m}^3$

Púrpura $\rightarrow 2,22 \text{ g} / 0,491 \text{ cm}^3 = 4,52 \text{ g/cm}^3 = 4,52\text{e}3 \text{ kg/m}^3$

Azul oscuro $\rightarrow 2,20 \text{ g} / 0,491 \text{ cm}^3 = 4,48 \text{ g/cm}^3 = 4,48\text{e}3 \text{ kg/m}^3$

Azul claro $\rightarrow 2,20 \text{ g} / 0,491 \text{ cm}^3 = 4,48 \text{ g/cm}^3 = 4,48\text{e}3 \text{ kg/m}^3$

Las densidades están dentro del rango de las aleaciones de titanio y, por otro lado, la tendencia de todas las anodizadas no es ni solo disminuir ni solo aumentar en la densidad y teniendo en cuenta que esta es más baja en el TiO_2 , no se puede asumir que el anodizado de las piezas cambie la densidad apreciablemente, por lo que se realiza un segundo método de medición con las muestras de la Tabla 11:

En total se realizan 72 pesadas de piezas sin anodizar y 72 de todas las anodizadas de la Tabla 11 para calcular las medias, las medianas y la desviación estándar con el fin de comprobar que la densidad no cambia apreciablemente tras los tratamientos.

La media del peso de las no anodizadas (con un mínimo de 2,18 g y un máximo de 2,22 g) resulta ser de 2,205 g y la de las no anodizadas (con un mínimo de 2,22 y un máximo de 2,23) de 2,21083 g. Por otro lado, la desviación estándar de las no anodizadas es de 0,0107468 g y de las anodizadas de 0,00622354 g. Adicionalmente, la mediana en ambas es 2,21 g. Teniendo en cuenta que la media de las anodizadas está dentro del rango de las no anodizadas, podríamos pensar que las muestras no cambian apreciablemente de peso (y consecuentemente de densidad) al ser anodizadas, sin embargo, se realizan la pruebas estadística de U de Mann-Whitney y se concluye que sí existen diferencias significativas entre las medianas de las muestras. También se realizan pruebas de comparación de medias y de desviación estándar, obteniendo también diferencias significativas, sin embargo, estas no son fiables, puesto que los datos no siguen una distribución normal. Se puede decir, además, que aumentan en un 1 %, lo que puede significar que la nueva capa que crece en el titanio, aumenta el peso. Sin embargo, la diferencia en el peso es mínima y no afectaría significativamente a la densidad del material en cuanto a su uso en fachadas. La densidad media de las muestras anodizadas resulta ser:

Densidad de las muestras anodizadas: $2,21083 \text{ g} / 0,491 \text{ cm}^3 = 4,50 \text{ g/cm}^3 = 4,50\text{e}3 \text{ kg/m}^3$

4.1.8.2 Colorimetría

Los colores se están usando por arquitectos modernos y contemporáneos (Serra, 2013), por lo que el factor del color en el anodizado el titanio es también de gran interés y puede satisfacer requisitos estéticos. Con el revestimiento del titanio anodizado se produce supuestamente una variación del color en función del ángulo de incidencia que presenta el Ti metálico con la capa de TiO_2 . En este apartado se realiza, por lo tanto, un estudio colorimétrico de los recubrimientos de TiO_2 soportados sobre Ti metálico, como variable estética.

Figura 69. Serie de colores obtenidos con la electrólisis del titanio a diferentes voltajes en la fase inicial

Figura 70. Gráfica sobre la reflectancia de los colores obtenidos con la electrólisis del titanio a distintos voltajes durante un minuto en la fase inicial

Se realiza, en una primera fase, la caracterización de varios de estos colores obtenidos de la primera anodización (Figura 69). El diseño experimental para ensayar las propiedades colorimétricas consiste en definir o caracterizar los colores obtenidos con ayuda de herramientas oportunas. En Diamanti et al., en 2008, los colores obtenidos del anodizado se pudieron caracterizar con espectrofotometría. En el caso del estudio de esta tesis, la colorimetría de las

primeras muestras anodizadas con platino de la Tabla 9 (Figura 70) se realiza con un colorímetro disponible en la Escuela Técnica Superior de Ingeniería y Diseño Industrial de la UPM denominado Luci 100 (Dr. Lange, Berlin, Alemania).

En el caso de las muestras de la Tabla 11, la colorimetría se realiza con un colorímetro disponible en la Universidad Politécnica de Milán (POLIMI) denominado Thermo Scientific™ Spectronic 200.

En el proceso de preparación y experimentación con varias muestras intermedias a las que se les realiza un tratamiento térmico a 500 °C y durante 2 horas, ocurre que también tras este, cambia el color comparándolo con su color originario tras el anodizado (de igual modo que el anodizado por segunda vez con platino, la capa cambia su espesor y/o características). Así pues, una muestra de color dorado o amarilla pasa a ser azul oscura, una muestra de color azul oscuro pasa a verse azul clara y una muestra de color azul claro pasa a ser amarillo rosáceo.

Además, se realizan cambios al re-anodizar las piezas como se menciona anteriormente. Una muestra es sometida a un anodizado a 60 V durante un minuto varias veces y cambia de rosa a azul-púrpura, luego de azul-púrpura a azul claro y en la cuarta vez se obtiene un turquesa-gris claro.

Con respecto a la última fase con el grupo de muestras de la Tabla 11, las tres piezas anodizadas a 60 V y 100 mA un minuto tras llegar a 60 V con platino, carbono y titanio como contra electrodo respectivamente, cambian de color tras el tratamiento térmico a 500 °C durante 2 horas. Se realizan la caracterización de las tonalidades de las muestras finales antes y tras el tratamiento térmico con dos técnicas (reflectancia y Lab). Los cambios son los siguientes: de color dorado-rosáceo (Figura 71 y Figura 72) a azul claro-púrpura (por las caras apoyadas en el horno) y a azul-verdoso turquesa (por la cara superior), que se pueden ver en la Figura 74, aunque se ve que la muestra anodizada con carbono difiere un poco de las otras dos. En el caso de la muestra anodizada durante 90 minutos, el tono obtenido al final del anodizado es muy similar a las otras tres muestras, pero un poco más verde (Figura 73 y Figura 75); en esta figura se muestran las reflectancias del titanio sin anodizar y de polifluoruro de

vinilideno como referencias (PVDF). Estos cambios se han experimentado en todas las tandas de muestras.

Figura 71. Muestras Pt TT (izquierda), C TT (centro) y Ti TT (derecha) antes del tratamiento térmico

Figura 72. Gráfica sobre la reflectancia de los colores obtenidos con la electrólisis del titanio a 60 V con distintos cátodos durante un minuto en la fase final

Figura 73. Pt TT (izquierda), C TT (centro-izquierda) y Ti TT (centro-derecha) después del tratamiento térmico y Pt 90 (derecha)

Figura 74. Gráfica sobre la reflectancia de los colores obtenidos con la electrólisis del titanio a 60 V con distintos cátodos durante un minuto tras su tratamiento térmico posterior en la fase final

Figura 75. Gráfica sobre la reflectancia de los colores obtenidos con la electrólisis del titanio a 60 V con platino durante 90 minutos en la fase final, también del titanio sin anodizar y de PVDF como referencia

Adicionalmente, los valores obtenidos de $L^*(D65)$, $a^*(D65)$ y $b^*(D65)$ de las tonalidades de las muestras se pueden ver en la Tabla 24 y las gráficas correspondientes a estos datos también se pueden ver en la Figura 76, Figura 77, Figura 78 y Figura 79.

Figura 76. Gráficas con valores Lab de la muestra C TT antes (izquierda) y después (derecha) del tratamiento térmico (valor a^* en eje de abscisas y valor b^* en eje de ordenadas)

Figura 77. Gráficas con valores Lab de la muestra Pt TT antes (izquierda) y después (derecha) del tratamiento térmico (valor a^* en eje de abscisas y valor b^* en eje de ordenadas)

Figura 78. Gráficas con valores Lab de la muestra Ti TT antes (izquierda) y después (derecha) del tratamiento térmico (valor a^* en eje de abscisas y valor b^* en eje de ordenadas)

Figura 79. Gráficas con valores Lab de la muestra Pt 90 por las dos caras (valor a* en eje de abscisas y valor b* en eje de ordenadas)

Tabla 24. Valores L*(D65), a*(D65) y b*(D65) de las muestras antes y después del tratamiento térmico

Valores de color		C TT	Pt TT	Ti TT	Pt 90
Antes del TT	L*(D65)	60,83	60,3	61,74	59,47
	a*(D65)	12,74	13,1	10,24	-14,15
	b*(D65)	-0,23	-1,58	2,14	-1,87
Después del TT	L*(D65)	53,79	50,18	60,05	
	a*(D65)	-0,29	-6,93	-6,96	
	b*(D65)	-13,79	-0,11	-0,11	

Con la ayuda de la colorimetría y de la reflectrometría visible también se puede conocer rápida y fácilmente el espesor de la capa de los óxidos de titanio de la aleación de titanio (TiAlV6-4) y del titanio de 99,9% de pureza (Schneider et al., 2011). De igual modo, se pueden conocer los espesores por elipsometría (Diamanti et al., 2018) o también con las ecuaciones de Snell y Bragg (Diamanti et al., 2013). Además, usar un medidor basado en las corrientes de Foucault también sirve para determinar el espesor de la capa (Valenti et al., 2004).

4.1.8.3 Dureza

En cuanto al estudio de las propiedades mecánicas, nos centramos en el estudio de la dureza, puesto que es una propiedad de los materiales que nos aporta información sobre las demás propiedades mecánicas. De hecho, esta propiedad está directamente relacionada con la resistencia mecánica, el módulo de Young y con el límite elástico. Mientras que el ensayo de tracción es mucho menos económico, más destructivo y menos rápido, el ensayo de dureza es rápido y simple.

Figura 80. Marca o huella de las muestras de la Figura 69 (de izquierda a derecha, titanio sin anodizar, anodizado dorado, púrpura, azul oscuro y azul claro) después de la prueba de dureza Vickers

En el caso de los metales de hasta 2 mm de espesor es apropiado el uso de un penetrador de dureza Vickers (Figura 81) y en nuestro caso las muestras tienen un espesor de 1mm, por lo que se comienza con este método. El cálculo de la dureza Vickers se realiza siguiendo la norma UNE-EN ISO 6507-1:2005: Materiales metálicos. Ensayo de dureza Vickers. Parte 1: Método de ensayo. En la Figura 80 pueden verse tres huellas obtenidas durante el ensayo realizado con las muestras de la Figura 69 y en la Tabla 25 se pueden ver los resultados obtenidos de las mediciones de las diagonales respectivas. El espesor de las muestras ha de ser al menos de una vez y media mayor que la longitud de la diagonal de la huella según la norma y en el caso de todas las muestras medidas se cumple esta premisa. El ensayo se realizó a temperatura ambiente, comprendida entre 10 °C y 35 °C según norma. El uso de la máquina solo consiste en obtener las diagonales, por lo que para conocer el número de

dureza se necesita usar la ecuación que aparece en la norma (Ecuación 6), donde F es la fuerza del ensayo en Newtons y d la media de las longitudes de las dos diagonales.

(Ecuación 6): $HV \approx 0,1891 F/d^2$

Tabla 25. Mediciones de las diagonales de la huella obtenida con la prueba de dureza Vickers en mm

Medición	Sin anodizar	Dorado	Púrpura	Azul oscuro	Azul claro
Diagonal 1a	0,6459	0,5799	0,6091	0,6622	0,6325
Diagonal 1b	0,6087	0,6599	0,6337	0,6752	0,6304
Media 1	0,6273	0,6199	0,6214	0,6687	0,6315
Diagonal 2a	0,6271	0,6491	0,6073	0,5973	0,6032
Diagonal 2b	0,6233	0,6108	0,6098	0,6333	0,6016
Media 2	0,6252	0,63	0,6086	0,6153	0,6024
Diagonal 3a	0,5938	0,596	0,605	0,6121	0,6214
Diagonal 3b	0,6146	0,645	0,6001	0,6138	0,5781
Media 3	0,6042	0,6205	0,6026	0,613	0,5998
Media total	0,6189	0,6235	0,6109	0,6323	0,6112

Hay que tener en cuenta que según la norma, la diferencia entre las diagonales de cada huella no debería ser mayor del 5 % y si no es así se debe mencionar. Por lo tanto, se refleja que, en este caso, varias de las huellas no lo cumplen.

Por otro lado, recordamos la dureza Vickers de las aleaciones de titanio, que según el programa CES va desde 60 a 380 HV, sin embargo, la finalidad de este apartado es analizar si la dureza varía significativamente al anodizar las piezas, por lo que se realiza un análisis estadístico comparativo con las mediciones de las diagonales. En particular se lleva a cabo la prueba de Kruskal-Wallis obteniendo un P-valor de 0,12091. Por lo tanto, no existen diferencias estadísticamente significativas entre las medianas de las muestras a un nivel de confianza del 95 %, ya que el P-valor es mayor que 0,05. Por otro lado, se obtiene un P-valor de 0,0533 en la comparación de las desviaciones estándar, por lo que tampoco existen diferencias estadísticamente significativas entre las varianzas de las muestras a un nivel de confianza del 95 %. Además, con la prueba de la mediana, basada en la prueba de chi-cuadrado, también se

obtiene un P-valor de 0,406006, que de igual modo denota que no hay diferencias estadísticamente significativas a un nivel de confianza del 95 %.

En resumen, las propiedades mecánicas del conjunto no varían significativamente al realizar el revestimiento de dióxido de titanio, por ello, no se ve afectada la función de revestimiento de fachadas y/o edificios en cuanto a lo que resistencia mecánica se refiere. Probablemente, la capa de dióxido de titanio es relativamente tan fina en comparación con el espesor de la chapa, que no afecta a su dureza y en consecuencia a sus propiedades mecánicas.

A pesar de que la dureza del conjunto de placa de titanio con TiO_2 no varíe, la dureza de la superficie sí es probable que cambie con la nueva capa. Además, es posible que sea diferente para cada una de las diferentes capas obtenidas, puesto que, por ejemplo, la anatasa es más blanda que el rutilo (Rayón et al., 2012). Para el cálculo de la dureza de esta capa sería conveniente el uso de la nanoindentación (Rayón et al., 2012).

Figura 81. Instrumentación para la medición de la dureza (izquierda) y microscopio óptico (derecha)

4.1.8.4 Absorción

Dentro de las propiedades higrotérmicas se encuentran la absorción de agua, la permeabilidad o la resistencia a las heladas. En la aleaciones de titanio, tanto la absorción de agua como la permeabilidad al vapor de agua y al aire son nulas. Además, la resistencia a las heladas es muy buena.

En este apartado se estudia si la absorción de agua sigue siendo del 0 % en las muestras anodizadas y/o tratadas térmicamente. Al igual que en el análisis de la densidad se pesan las muestras de la Figura 69 en primer lugar. Las muestras se sumergen en agua durante 24 horas, se secan superficialmente y se pesan de nuevo. En todas las muestras se obtiene la misma media y por consiguiente la absorción de agua sigue siendo del 0 %. Más tarde, se realiza la misma prueba con las muestras de la Tabla 11, también obteniendo un 0 %. Del mismo modo que con la dureza, la capa de dióxido de titanio es relativamente tan fina en comparación con el espesor de la chapa que no afecta a su absorción de agua o no se observa con la sensibilidad de la balanza utilizada.

4.1.8.5 Ángulo de contacto

La fotocatalisis no es la única propiedad fotoinducida de las superficies con dióxido de titanio, sino que también se observa otro fenómeno después de ser irradiadas con luz ultravioleta, la hidrofiliidad, que se define como superhidrofiliidad fotoinducida (Fujishima et al., 2000). Los revestimientos de TiO_2 pueden mantener su propiedad hidrofílica indefinidamente siempre que estén iluminados (Ibídem et al., 2000) y a diferencia de otros materiales que podrían ser usados como autolimpiantes como los surfactantes, su durabilidad, dureza y/o resistencia a la intemperie o condiciones atmosféricas (propiedades que son deseables en la mayor medida de lo posible) no son tan bajas.

En cuanto al plan experimental y/o metodología para el estudio de esta propiedad de autolimpieza, se usa la medida del ángulo de contacto de humectabilidad (θ), la cual es una medida cuantitativa de la mojada formada por las capas de un líquido (en el caso de las observaciones de este ensayo con agua destilada) y da una idea sobre las propiedades de humectabilidad o

mojabilidad, superhidrofilicidad o autolimpieza. Este ángulo de contacto es medido con un medidor de ángulo de contacto o tensiómetro Theta Lite de Attension, KSV Technologies y el grupo científico de Biolin (Figura 82). Adicionalmente, todas las medidas de ángulo de contacto fueron realizadas a temperatura ambiente (20 ± 3 °C).

Figura 82. Tensiómetro utilizado (Theta Lite de Attension, KSV Technologies y el grupo científico de Biolin)

Por una parte, se analizan las muestras Pt 90 (anodizadas con platino como cátodo durante 90 minutos sin tratamiento térmico posterior) y también las muestras de titanio sin anodizar. En primer lugar, se miden los ángulos de contacto de las muestras sin ser irradiadas con luz ultravioleta inmediatamente antes de la medición, sin embargo, sí habían sido iluminadas previamente. En el caso de las muestras anodizadas, se realiza la media de 64 mediciones de ángulo de contacto con agua destilada en su superficie usando la jeringuilla del medidor de Theta Lite (16 mediciones de cada muestra de cada una de cuatro tandas). La media obtenida es de $77,8^\circ \pm 0,94$ (con un intervalo de confianza del 95 %) a un tiempo igual a 0 ($t = 0$ s). La Figura 83 muestra, en la izquierda, una de las mediciones a tiempo igual a cero del ángulo de contacto de agua destilada en la superficie de una de las muestras anodizadas Pt 90 obteniéndose un ángulo de $78,05^\circ$ a la izquierda y a la derecha de $76,46^\circ$ (la media de ambos de $77,26^\circ$). En la derecha, sin embargo, se muestra la gota de unas de las mediciones en la superficie de titanio puro, donde se obtiene una media del ángulo a la izquierda y a la derecha de $86,65^\circ$. Considerando que, si el ángulo de contacto es menor de 90° , el líquido humedece la

superficie y la mojabilidad es muy alta y si es mayor de 90° se considera que esta es baja, la capa obtenida en el Pt 90 obtiene una humectabilidad o mojabilidad alta. Por otro lado, la media de 32 medidas del ángulo de contacto (16 veces cada una) de dos muestras no anodizadas resulta ser mayor ($84,83^\circ \pm 1,45$; también a un nivel de 95,0 %), por lo que anodizar el titanio aumenta la mojabilidad y, por lo tanto y como esperado, es más hidrofílico. De hecho, se realizan también medidas, como comparación, en una muestra de titanio pulida (con el fin de intentar eliminar en parte la capa de óxido natural) y se obtiene un ángulo de $89,9^\circ \pm 0,64$ de media, el cual es aún mayor que el titanio puro sin pulir.

Figura 83. Imagen capturada de una de las mediciones del ángulo de contacto de agua destilada en la superficie de una de las muestras anodizadas Pt 90 (izquierda) y de titanio puro (derecha) inmediatamente después de colocarse la gota ($t = 0$ s)

Por otro lado, las muestras anodizadas Pt 90 fueron iluminadas durante 90 minutos bajo luz ultravioleta e inmediatamente después fueron medidos los ángulos de contacto estáticos, de nuevo, para evaluar la superhidrofilicidad fotoinducida por la luz UV, puesto que supuestamente se incrementa la mojabilidad y/o se reduce el ángulo de contacto y se puede confirmar entonces la propiedad de autolimpieza. De acuerdo con los resultados obtenidos, los ángulos de contacto se reducen aún más después de pasar 90 minutos bajo la lámpara de Newport®, modelo 67005 de Oriel Instruments U.S.A. Además, se analizan los datos con estadística no paramétrica usando la prueba de U de Mann-Whitney y se concluye que la reducción del ángulo de contacto comparado con el ángulo inicial es significativa, ya que los datos de ambos casos resultan ser significativamente diferentes con un nivel de confianza del 99% ($P\text{-valor} < 0,001$). Concretamente los ángulos de contacto se redujeron en

un $8,07^\circ \pm 2,73$ (aproximadamente un 11%). Este fenómeno ocurre, en parte, porque la suciedad en la muestra desaparece bajo la luz ultravioleta y el ángulo de contacto en la superficie cambia. A su vez, este bajo ángulo de contacto hace que sea más fácil la extensión del agua sobre su superficie arrastrando la suciedad que pueda haber sobre esta. Adicionalmente, los ángulos de contacto de una de las medidas de cada muestra en función del tiempo fueron grabados con el fin de conocer su comportamiento y evaporación en el tiempo. Estos resultados son evidenciados en la Figura 84.

Figura 84. Mediciones del ángulo de contacto de agua destilada en función del tiempo en la superficie de una de las muestras de titanio puro, otra anodizada Pt 90 y otra anodizada Pt 90 inmediatamente después de pasar 90 minutos irradiada con luz UV

En segundo lugar, se llevan a cabo tres mediciones del ángulo de contacto con la misma instrumentación y también usando agua destilada a tiempo igual a cero con las muestras anodizadas durante un minuto con distintos cátodos y con tratamiento térmico posterior (Pt TT, C TT y Ti TT). En la Tabla 26 se muestra el resultado de estas mediciones, incluyendo el ángulo a la izquierda y a la derecha de la gota y el valor medio correspondiente. De forma similar, una muestra de titanio puro es testada con el fin de obtener valores de referencia de una superficie no oxidada o anodizada. La muestra anodizada con platino como contraelectrodo o cátodo muestra el ángulo de contacto más bajo ($71^\circ \pm 4$; con un nivel de confianza del intervalo del 95,0 %), mientras que los cátodos de titanio y carbono obtienen ángulos de contacto similares: $80^\circ \pm 3$ y 82 ± 3 respectivamente. En resumen, todos ellos presentan un ángulo de contacto

menor que el que consigue el titanio puro (86 ± 2), indicando en todos los casos que la superficie se hace más autolimpiante con la nueva capa de dióxido de titanio. En la prueba anterior, la media de las mediciones del titanio puro fue levemente diferente ($84,83^\circ \pm 1,45$), lo que puede ser debido a la diferente temperatura del ensayo.

Tabla 26. Datos obtenidos en la medición del ángulo de contacto de las piezas anodizadas y tratadas térmicamente y del titanio puro como comparación

Ángulo (°)		Primera medición			Segunda medición			Tercera medición		
Media total		Izq.	Dcha.	Media	Izq.	Dcha.	Media	Izq.	Dcha.	Media
Ti puro	87	86	88	87	83	84	84	88	90	89
C TT	82	84	83	84	77	79	78	86	83	85
Ti TT	80	78	77	78	83	87	85	77	79	78
Pt TT	71	70	70	70	64	68	66	77	78	78

4.1.9 Consideraciones parciales sobre la síntesis de TiO_2 en titanio

En primer lugar, se comprueba y se confirma que el sustrato de chapa de titanio es adecuado para realizar la síntesis o recubrimiento.

Se comienza la experimentación inicial con la oxidación de la chapa de titanio y durante la realización de estos experimentos sobre la síntesis de dióxido de titanio en titanio, después de realizar la electrolisis, se plantea la hipótesis de si el factor tipo de cátodo influye en el comportamiento de foto-actividad al observar diferencias en resultados obtenidos, factor que se estudia posteriormente. Por otro lado, la variable “tiempo” también cambia los resultados y, por esta razón, se pretende estudiar también este factor.

La experimentación final se realiza con tres cátodos diferentes y otra muestra con un tiempo diferente. Además, se realiza oxidación electroquímica y térmica obteniendo muy buenos resultados, por lo tanto la oxidación por láser se descarta por ser menos económica. Los resultados obtenidos después de esta experimentación final dan lugar a la extracción de varias conclusiones:

- El tiempo necesitado para llegar al voltaje deseado fue distinto en las muestras anodizadas con cada cátodo.

- Se encuentran diferencias electroquímicas en cuanto al potencial inicial del cátodo, el cuál es más bajo en el caso del titanio, las cuales son coherentes con los materiales usados, siendo el carbono y el platino más nobles que el titanio.
- Existen diferencias en la intensidad de corriente residual que fluye en el circuito al alcanzar los 60 V (ΔE_f) impuestos; en presencia de platino como cátodo la corriente residual es superior (de casi el doble) con respecto al anodizado con titanio y/o carbono como cátodo.
- Se encuentran también diferencias entre la muestra Pt TT antes del tratamiento térmico y la muestra Pt 90, por lo que el tiempo también influye notablemente.

Por último, se descarta el estudio en esta tesis del uso de otras técnicas de recubrimiento como el sol-gel o las pinturas fotocatalíticas en titanio, puesto que resultan menos efectivas, limpias y sencillas.

Por un lado, en cuanto a la fase inicial, parece que en conclusión, se pueden observar varios anillos correspondientes al rutilo y varios correspondientes a la anatasa (Figura 46).

En cambio, con las muestras finales, tanto las tratadas térmicamente como la que se anodiza durante 90 minutos, se observa en la caracterización con rayos-X que la fase principal es anatasa. También los análisis de espectroscopía Raman y de Fourier (IR-TF) y la absorbancia en luz visible y UV nos indican que la fase anatasa está presente en las muestras. Además, se comprueba con microscopía electrónica que la morfología de las muestras cambia tras el tratamiento térmico.

Después de realizar las pruebas de fotocatálisis con las muestras de titanio anodizado, se concluye que todas obtienen un buen comportamiento fotocatalítico y que además existen diferencias entre ellas dependiendo del cátodo usado en el proceso de anodizado como la hipótesis planteaba. La muestra con los resultados de eficiencia más alta resulta ser la anodizada con titanio como cátodo. Por otro lado, las muestras anodizadas con platino como cátodo son las que obtienen la menor eficiencia fotocatalítica. Se deben realizar más investigaciones para entender mejor esta variación en el comportamiento

del óxido, pero parece que puede deberse a los defectos del óxido que afectan negativamente a la actividad fotocatalítica.

Propiedades generales como la densidad, mecánicas como la dureza o de absorción de agua, no cambian considerablemente, manteniendo las buenas expectativas del titanio como material de construcción y en especial para fachadas.

Al contrario, otras propiedades relacionadas con la nueva capa de dióxido de titanio como la colorimetría o el ángulo de contacto varían de forma positiva, pues se consigue una nueva variable estética y la propiedad de autolimpieza, muy apreciadas en la construcción de fachadas.

En cuanto a la colorimetría, con el revestimiento del titanio anodizado se produce una variación del color en función del ángulo de incidencia que presenta el titanio metálico con la capa de TiO_2 y son posibles una gran variedad de colores. Sin embargo, la capacidad fotocatalítica varía en función del color obtenido, entonces si se desea una tonalidad en cuestión y además buena fotoactividad habría que hacer un estudio de optimización con estos dos factores.

Por otro lado, el ángulo de contacto contribuye a conocer propiedades como la mojabilidad, la superhidrofilicidad o autolimpieza y la medición de este en las muestras anodizadas muestra una disminución tras la exposición a luz ultravioleta y resulta ser menor que el obtenido en la superficie del titanio puro, por lo que esto manifiesta la superhidrofilicidad o el potencial de autolimpieza de las muestras anodizadas con su nueva capa de dióxido de titanio. Incluso antes de la irradiación ultravioleta, el ángulo de contacto es de menos de 90° , por lo que se considera que el líquido moja y se extiende sobre la superficie de las muestras, pues estas adquieren una alta mojabilidad.

4.2 REVESTIMIENTOS DE TiO_2 PARA FACHADAS DE OTROS MATERIALES

En este apartado se resume el estudio de la viabilidad de otros materiales con revestimiento de dióxido de titanio. A la hora de crear nuevos materiales, mejorar o alterar estos, hay que tener en cuenta también su proceso de obtención y de manejo (producción y manejabilidad). Será más fácil acercar un producto al consumidor final, si la fabricación de este no implica tener que cambiar el proceso para incorporarlo en el producto final. En primer lugar, se analizan los materiales de construcción más adecuados para el experimento. En segundo lugar, se busca en la bibliografía materiales sobre los que ya se ha trabajado o estudiado este tema para, por último, seleccionar un material sobre el que realizar el revestimiento y ensayar la viabilidad e incluso la mejora que este produce sobre el producto final.

4.2.1 Materiales que contienen TiO_2

En la Tabla 5 del apartado 2.4.3, se relacionan materiales con dióxido de titanio que ya han sido estudiados o comercializados. Esta lista contiene metales como el aluminio, el acero o el titanio; materiales orgánicos como polímeros, madera, papel o pinturas; materiales pétreos como la piedra o artificiales; materiales cerámicos o vidrios, aglomerantes como el cemento, la cal o el yeso o combinados como el asfalto, betún, mortero u hormigón.

Algunos de ellos incluyen el dióxido de titanio en su composición y otros solamente aplican un revestimiento o capa con alguna de las técnicas de la Tabla 4 del apartado 1.4.5. Sin embargo, no todas las posibles combinaciones han sido estudiadas y algunas han sido poco estudiadas. Por otra parte, en la tabla aparecen materiales de estudiados de forma muy general. Por esta razón, se propone incluir dióxido de titanio sobre materiales con los que todavía no se ha planteado esta cuestión, pero que sin embargo, este revestimiento, podría mejorar de forma eficiente alguna de sus propiedades o emplear su funcionalidad como material para la construcción de edificios.

4.2.2 Selección de materiales a los que añadir TiO₂

Para generar propuestas en este apartado se utiliza el método de SCAMPER (Eberle, 1996), basándose en las palabras que constituyen el acrónimo del método.

En primer lugar, se realiza un mapa mental con materiales generales de construcción para fachadas fijándose en el libro de Thomas Herzog en el que se incluyen los siguientes: piedra natural, arcilla, derivados del cemento, hormigón y similares, materiales basados de yeso, de base bituminosa, madera y derivados, metal, vidrio y plásticos (Herzog et al., 2004). Todos ellos se encuentran en la Tabla 5, por lo que se buscan otros materiales alternativos, más específicos o peculiares.

En segundo lugar, se buscan materiales en otras bases de datos y se proponen como objeto de estudio, como son los tejidos, pavimentos de resina, corcho, revestimientos murales de vinilo, películas para fachadas con publicidad APA®, polimetilmetacrilato, adhesivos, juntas (Hegger et al., 2006) u otros más naturales como el cuero o el adobe.

En tercer lugar, se proponen metales o aleaciones no estudiados anteriormente como el cobre, el acero inoxidable, el zinc, el latón o el estaño; otro tipo de piedras, maderas, etc. distintos a los ya estudiados.

En cuarto lugar, se proponen materiales composites como el composite de titanio reforzado con fibra (Leyens y Peters, 2003), materiales compuestos como el titanato de bario cerámico (Caballero et al., 1994) o materiales o sistemas propios de las fachadas como morteros monocapa con acabado con piedra proyectada tipo Cotegran® o muros cortina.

Por último, también se propone mejorar alguno de los materiales que aparecen en la Tabla 5 o cambiar sus características para comprobar si su efecto es positivo o no, como por ejemplo se hace en un estudio del año 2013 sobre mortero donde se plantea intercambiar la cantidad de TiO₂ por parte de la de arena y estudiar si su consistencia mejoraría (Aguilar, 2013).

De los resultados obtenidos se decide proponer la madera como material sobre el que revestir con TiO_2 , ya que existen muy pocos trabajos que estudien el uso de dióxido de titanio en esta ni sobre el comportamiento fotocatalítico de ella cuando se reviste por sol-gel.

Si bien es verdad, sobre la madera se usan pigmentos que contienen dióxido de titanio (Forsthuber et al., 2010), sin embargo, su función o finalidad es conseguir protección a la intemperie y mayor durabilidad. También en 2009 (Chen et al., 2009) y 2013 (De Filpo et al., 2013) estudian la capacidad antifúngica de una película de dióxido de titanio en madera obteniendo muy buenos resultados. Posteriormente se han desarrollado investigaciones de un composite de madera y dióxido de titanio preparado con un sol-gel, confirmando buenas propiedades ante el fuego entre otras. Sin embargo, no se ha estudiado el comportamiento fotocatalítico (Miyafuji y Saka, 1997; Wang et al., 2012 y Hübert et al., 2010).

También se comprueba que la adición de dióxido de titanio retarda la combustión, así que esta ventaja puede ser añadida además de la actividad fotocatalítica y la mejora de la estabilidad mecánica (ibídem et al., 2012). Otras propiedades de los composites de madera y dióxido de titanio han sido estudiadas como la absorción a la humedad o agua obteniendo una notable reducción de esta y con ello mejorando la durabilidad y estabilidad del material (ibídem et al., 2012 e ibídem et al., 2010). Otras propiedades que se obtienen relacionadas con la absorción son una menor mojabilidad, una mayor hidrofobicidad o un gran ángulo de contacto comparados con la madera sin tratar (Van Chu et al., 2014 y Sun et al., 2011). Numerosas investigaciones (ibídem et al., 2014; ibídem et al., 2011; Li et al., 2010 y Zheng et al., 2015) consiguen una estructura de dióxido de titanio usando métodos hidrotérmicos, pero, además, en los últimos años, varios estudios muestran que usando técnicas de spray para revestir de TiO_2 se obtienen muy buenos resultados de actividad fotocatalítica (Bordes et al., 2013), por lo que se usará este método para esta parte de la tesis.

4.2.3 Experimentación de revestimiento de TiO_2 en madera

a) Materiales utilizados para la preparación de muestras

Para el experimento se utilizan dos tipos de sol-gel: un sol-gel que trabaja bajo luz UV, que se trata del Sol 111-CD (producido por NextMaterials Ltd.) y contiene una solución ácida diluida (95 % agua, 1 % ácidos) y 2 % de dióxido de titanio más otros aditivos patentados y un segundo sol-gel muy similar pero que contiene agentes dopantes añadidos tras los aditivos que lo hacen trabajar fotocatalíticamente bajo luz visible.

La madera utilizada para las muestras se obtiene de Accoya® y consiste en una madera de pino (*pinus radiata*) que se somete a un proceso de acetilación. Se escoge este tipo de madera, puesto que es conocida y usada en construcción a nivel mundial, en especial para fachadas.

b) Confección de probetas con diferentes características

Con el propósito de realizar pruebas, se mecanizan pequeños prismas de esta madera de 20 x 20 (longitudinal) x 10 (tangencial) mm (Figura 85).

Figura 85. Serie de ocho muestras de madera usadas para los ensayos de fotocátalisis

Además de la aplicación de los dos tipos de sol-gel mencionados, se plantea hacer el revestimiento con dos tipos diferentes de tiempos de aplicación: durante unos segundos (aproximadamente 2-5) y durante un minuto.

Por otra parte, se añadirá un tratamiento térmico en varios especímenes para poder realizar un estudio comparativo, puesto que es conocido (Singh et al., 2017) que este tratamiento puede alterar la estructura de la capa de dióxido de titanio cristalizándola y, por lo tanto, mejorar su actividad fotocatalítica, así como otras propiedades (estabilidad ante el fuego, etc.) citadas anteriormente (Esteves y Pereira, 2008 y Čermák et al., 2016). Por lo tanto, algunas de las muestras se tratan térmicamente después de aplicar el sol-gel a 135 °C durante dos horas y media.

Los factores a estudiar son, entonces:

- Tipo de sol-gel
- Tiempo de aplicación
- Realización de tratamiento térmico

Las muestras fueron denominadas con la W de madera en inglés, números del 1 al 8 y abreviaturas según sus características (Tabla 27). De igual modo que con las muestras anodizadas se realizarán ambas pruebas de fotocátalisis con los tintes de rodamina-B y azul de metileno con las muestras de madera tratadas.

Tabla 27. Resumen de las condiciones de cada muestra con su denominación abreviada

Denominación	Tipo de sol-gel	Tiempo spray	Tratamiento térmico
W1 UV s	Activo bajo luz UV	2-5 s	No
W2 UV s TT	Activo bajo luz UV	2-5 s	135 °C -150 min
W3 UV m	Activo bajo luz UV	1 min	No
W4 UV m TT	Activo bajo luz UV	1 min	135 °C -150 min
W5 VIS s	Activo con luz visible	2-5 s	No
W6 VIS s TT	Activo con luz visible	2-5 s	135 °C -150 min
W7 VIS m	Activo con luz visible	1 min	No
W8 VIS m TT	Activo con luz visible	1 min	135 °C -150 min

c) Resultados iniciales

A primera vista no se observan diferencias entre las muestras de madera, puesto que el revestimiento realizado con spray de sol-gel de dióxido de titanio no modifica o apenas el color de la madera. Este sol-gel es prácticamente transparente e imperceptible, sin embargo, la superficie se vuelve más lisa y suave al tacto después del tratamiento con la capa supuestamente fotocatalítica y, en teoría, la absorción del agua se ve reducida como se concluye en numerosos trabajos (Chen et al., 2009; De Filpo et al., 2013; Miyafuji y Saka, 1997; Wang et al., 2012; Hübert et al., 2010; Van Chu et al., 2014; Sun et al., 2011; Li et al., 2010 y Zheng et al., 2015) porque la capa llena parte de los poros de la madera natural. Por otro lado, el tratamiento térmico lo vuelve más áspero.

Las muestras, que se pesan antes y después de aplicar el spray y después del tratamiento térmico, no muestran diferencias significativas. Sin embargo, se observa un incremento de la masa. El peso medio de las muestras antes de la impregnación fue de 2,85 g y después, de 2,98 g. Ni el tiempo de spray ni el tipo de sol-gel influyen significativamente en el aumento del peso con una media de 0,13 g, que es un aumento de peso porcentual de las muestras entre un 3 y un 6 %. Además, las muestras que fueron tratadas térmicamente obtienen un descenso del peso de 6-7 % independientemente del tipo de sol-gel o tiempo de spray. La media de peso antes de estar en el horno era de 2,65 g y la media de la disminución de 0,19 g. Esta disminución puede ser la razón de obtener una superficie menos lisa, puesto que la humedad se evapora y se hace más porosa y áspera.

4.2.4 Experimentación del comportamiento fotocatalítico de la madera tratada

Este apartado resume el estudio del comportamiento fotocatalítico de los recubrimientos de TiO_2 obtenidos con los distintos métodos de recubrimiento con otros materiales como sustrato distintos al titanio (madera).

Se realizan pruebas de fotocatálisis con las muestras de madera revestidas con sol-gel de dióxido de titanio del apartado 4.2.3 y al igual que con las muestras

anodizadas, se realizan pruebas, tanto con rodamina-B (Figura 86) como con azul de metileno. En cuanto a ambas pruebas, la degradación de los tintes sucede, en parte, también a causa de la absorción de la madera (parte del tinte se queda en el agua absorbida por la madera) por lo que hay que tener esto en cuenta, de tal forma que se realiza un test sin lámpara y manteniendo las muestras con la solución en un sitio oscuro durante el mismo tiempo que el ensayo de fotocátalisis para tomar en consideración los resultados y compararlo con las pruebas principales. Fijándose en los test metodológicos que se comparan en Aslan (2014) con rodamina-B: el test de la mancha o el test de inmersión-secado parecen ser los más adecuados, sin embargo se escoge el de inmersión porque el color de la madera de las muestras no es homogéneo, por lo que las medidas del color de las manchas no serían fácilmente comparables, ni fidedignas.

Figura 86. Concentraciones de Rh-B tras el ensayo de fotocátalisis (a la izquierda madera sin sol-gel)

De los resultados obtenidos se puede destacar:

En primer lugar, en cuanto a las muestras que fueron realizadas con el sol-gel activo bajo luz UV, existen diferencias en las concentraciones a lo largo del tiempo, lo que se plasma como un decrecimiento evidente de las muestras que no fueron tratadas térmicamente (Figura 87). Se confirma, después de las seis horas de irradiación de las pruebas, una bajada en la absorbancia de la solución de un 55-57 % en las muestras que fueron tratadas térmicamente, sin embargo, esta bajada es del 93-96 % en las muestras que no fueron tratadas térmicamente. Por otro lado, la muestra de referencia obtiene resultados de degradación que casi son inapreciables.

Figura 87. Absorbancia de rodamina-B en función del tiempo durante el primer test de fotocátalisis de las muestras con sol-gel activo bajo luz UV

En el caso de las muestras tratadas con un sol-gel activo en luz visible, las diferencias no son tan notables entre las muestras tratadas térmicamente y las que no lo son: obteniendo una reducción del 67-72 % y 78-84 % respectivamente (Figura 88). Estos datos revelan una actividad fotocatalítica relevante por parte de las muestras. Probablemente el tratamiento térmico no ayuda a cristalizar ni a mejorar la actividad fotocatalítica, puesto que la temperatura aplicada es muy baja.

Figura 88. Absorbancia de rodamina-B en función del tiempo durante el primer test de fotocátalisis de las muestras con sol-gel activo bajo luz visible

Por otro lado, con las muestras tratadas con un sol-gel activo básicamente en luz UV se consigue una disminución de la absorbancia de casi un 30 % con las muestras que no fueron tratadas térmicamente y de un 20 % con las que sí lo fueron en tan solo treinta minutos, al final del test (después de 210 minutos) se alcanzan disminuciones de aproximadamente 80 % y 64-75 % respectivamente, mientras que la muestra de referencia no muestra apenas reducción y aún menos después de 30 minutos (Figura 89). A pesar de que existen diferencias entre las muestras, se consiguen comportamientos fotocatalíticos relevantes (aunque aún hay que tener en cuenta la absorción de la madera).

Figura 89. Absorbancia de azul de metileno en función del tiempo durante el test de fotocátalisis de las muestras con sol-gel activo bajo luz UV

Con respecto a las cuatro muestras con sol-gel activo en la luz visible, las no tratadas térmicamente alcanzan una disminución de 65-75 % y las que sí fueron tratadas térmicamente una reducción de 53-68 % al final del test (Figura 90).

En la Tabla 28 se muestra un resumen de las reducciones porcentuales de la absorbancia de la solución de rodamina-B (RhB) y azul de metileno (AM) observadas gracias al espectrofotómetro en las pruebas realizadas. A primera vista, las muestras que fueron tratadas térmicamente resultan ser las que tiene

menos actividad fotocatalítica. Sin embargo, se analizan los resultados estadísticamente para confirmar si existen realmente diferencias significativas.

Figura 90. Absorbancia de azul de metileno en función del tiempo durante el test de fotocátalisis de las muestras con sol-gel activo bajo luz visible

Tabla 28. Resultados obtenidos de la reducción en porcentaje de la absorbancia de la solución de rodamina-B (RhB) y azul de metileno (AM) observados gracias al espectrofotómetro en las pruebas de fotocátalisis (las denominaciones se simplifican con W y números del 1 al 8)

% Reducción	W1	W2	W3	W4	W5	W6	W7	W8
RhB 1	93	55	96	57	78	69	84	72
RhB 2	85	57	91	59	79	69	90	69
AM	81	75	78	64	75	68	65	53

Los resultados obtenidos del análisis estadístico fueron los siguientes:

Los resultados del análisis de la varianza (ANOVA) con respecto al test de fotocátalisis con rodamina-B muestran que el tipo de sol-gel no tiene una influencia significativa en la reducción de la concentración de rodamina-B, lo que parece ser bastante inesperado. A pesar de esto, el hecho de usar una lámpara cuyo espectro es similar al del la luz solar natural podría significar que la fotoactividad en la luz ultravioleta es bastante notable, mientras que en la luz visible es más bien insignificante.

El análisis del tiempo de spray también revela que no existen diferencias significativas entre los especímenes, por lo que aumentar el tiempo de spray no mejora o aumenta la superficie o área de revestimiento que trabaja como fotocatalítico, así que no merece la pena aplicar el spray más de unos segundos.

Por otro lado, la variable “tratamiento térmico” mostró diferencias estadísticamente significativas obteniendo un P-valor de 0,013 en el primer test, 0,049 en el segundo (con la media de los dos test un P-valor de 0,020), por lo que el tratamiento térmico tiene una influencia sobre la fotoactividad de las muestras. Sin embargo y paradójicamente, tratar las piezas térmicamente no acentúa o mejora la propiedad fotocatalítica al contrario de lo que se esperaba conseguir: del test o prueba de rango múltiple de Duncan también se extrae que el tratamiento térmico empeora la eficiencia fotocatalítica. Adicionalmente, se realiza un ANOVA con los datos obtenidos con el test de azul de metileno y también se observan diferencias significativas en las muestras tratadas térmicamente empeorando su eficiencia, en este caso se obtiene un P-valor de 0,049.

Sin embargo también se obtiene este valor en la variable “tiempo de spray”, lo que denota que también esta variable influye. Sin embargo, al contrario de lo esperado, las muestras a las que se les aplicó el spray durante unos segundos obtienen una mejor fotoactividad, lo que no tiene, en principio, mucho sentido lógico, pero puede ser debido a la absorción de la madera, ya que sí es sensato pensar que cuanto más tiempo de spray de sol-gel, menos absorción de agua de la madera, pues los poros se han llenado más con las partículas del sol-gel y la absorción de agua se ve bloqueada por estos.

Por otro lado, con el fin de descubrir si la absorción de la madera influye en los resultados de los test de fotocatalisis y cómo, se muestran los datos obtenidos de las pruebas de absorción en lugar oscuro (Tabla 29). Estas pruebas se realizan tanto con rodamina-B como con azul de metileno, puesto que parte de la degradación de estos tintes en las pruebas de fotocatalisis puede deberse a que el líquido absorbido por la madera conlleva o contiene parte de este tinte.

A parte de esta consideración, en 2008, Esteves y Pereira declaran que tratar térmicamente la madera origina un descenso de su absorción al agua. Los datos obtenidos en los test son consecuentes con esta afirmación, puesto que los datos informan que todas las muestras tratadas térmicamente obtienen una reducción menor de la concentración de tintes (tanto RhB como AM) que las muestras análogas no tratadas en todos los casos.

Con el fin de analizar estas observaciones y otras estadísticamente, se tienen en cuenta las variables “tratamiento térmico”, “tiempo de spray” y “tipo de sol-gel” de la Tabla 27 para estudiar si tienen una influencia en los resultados del test de absorción de RhB. En el análisis se obtiene un P-valor de 0,039 en el primer test, de 0,041 en el segundo y de 0,041 con la media de ambos respecto a la variable “tratamiento térmico”.

Considerando los datos del test de azul de metileno, el P-valor obtenido fue de 0,047. Todos ellos obtienen un P-valor menor de 0,05. Por esta razón se considera que tratar térmicamente las muestras tiene un efecto en la absorción de la madera como se anticipaba previamente; la absorción disminuye. Sin embargo, ni la variable “tipo de sol-gel” ni la de “tiempo de spray” tienen un impacto en los resultados.

Teniendo en cuenta los datos obtenidos en los distintos ensayos, se calcula la degradación mínima. Fijándose en estos datos (tanto del test de fotocátalisis como el test de absorción), además, se observa que el tratamiento térmico de las muestras reduce el porcentaje final de degradación de los colorantes o tintes, por lo que es posible que los resultados del test de fotocátalisis, que concluyen que ese tratamiento afecta al comportamiento fotocatalítico, sean debidos a la absorción de la madera.

Con el fin de comprobar si esta hipótesis es cierta y al mismo tiempo obtener la degradación mínima de las muestras con los test de ambos tintes (que es debida a la fotocátalisis y no a la absorción), se sustraen los datos obtenidos en el test de absorción a los obtenidos en el test primario de fotocátalisis (obteniéndose los datos de la Tabla 30). Se trata de una degradación mínima estimada, puesto que la degradación de tintes causada por la absorción de

agua de la madera durante la realización del test de fotocátalisis probablemente sea menor: la concentración de los tintes va disminuyendo constantemente y paulatinamente con el tiempo a causa de las reacciones fotocatalíticas, entonces, cada vez hay menos concentración de la solución acuosa con el tinte en cuestión, y consecuentemente el agua que es absorbida por la madera tiene menos tinte (en comparación con el test de absorción que se realiza en la oscuridad). Por otro lado, se sabe que cuanto más concentración de polución (o tinte) más velocidad de degradación, entonces, también la reducción de la concentración de tinte por la absorción del agua de parte de la madera evita que esta velocidad sea mayor.

Tabla 29. Resultados obtenidos de la reducción en porcentaje de la absorbancia de la solución de rodamina-B (RhB) y azul de metileno (AM) observados gracias al espectrofotómetro en las pruebas realizadas de absorción de la madera (las denominaciones se simplifican con W y números del 1 al 8)

% Reducción	W1	W2	W3	W4	W5	W6	W7	W8
RhB 1	52	31	68	38	40	35	48	38
RhB 2	48	32	64	39	41	35	51	40
AM	46	30	49	35	39	34	37	31

Tabla 30. Mínima reducción en porcentaje de la absorbancia de la solución a causa de la fotocátalisis (las denominaciones se simplifican con W y números del 1 al 8)

% Reducción	W1	W2	W3	W4	W5	W6	W7	W8
RhB 1	41	24	28	19	38	34	36	34
RhB 2	37	25	27	20	38	34	39	29
AM	35	45	29	28	36	34	28	22
Media	38	31	28	22	37	34	35	28

La Figura 91 muestra, de forma más ilustrativa, los datos de las pruebas de RhB. En esta se puede ver que todos los especímenes que fueron tratados térmicamente (números pares) alcanzan una reducción porcentual menor que los análogos sin tratar.

Figura 91. Resultados de reducción mínima obtenida de la absorbancia de rodamina-B

Los resultados obtenidos del análisis estadístico sobre la reducción mínima fueron los siguientes:

Se lleva a cabo un análisis ANOVA con los resultados de la Tabla 30 donde no fueron encontradas diferencias significativas, pero tampoco debe considerarse que no sean diferentes respecto a la función fotocatalítica. Además, incluso habiendo hecho la sustracción, las muestras tratadas térmicamente obtienen una reducción menor en once casos de los doce posibles y en todos los casos si tomamos la media en consideración.

Asimismo, las muestras W3, W4, W7 y W8, que fueron revestidas con spray durante un minuto, consiguen una reducción ligeramente menor que las muestras análogas que lo fueron durante segundos. Al contrario de lo que se menciona previamente, estas diferencias no son debidas a la absorción de la madera.

En el caso de la variable “tipo de sol-gel”, parece que usar el que es activo en luz visible mejora la fotoactividad en la mayoría de los casos.

4.2.5 Consideraciones parciales sobre la aplicación de TiO_2 en otros materiales

Después de realizar un análisis de los posibles materiales a revestir con TiO_2 , se selecciona una madera de pin, usada en construcción a nivel mundial, que se somete a un proceso de acetilación por parte de Accoya®.

Se realizan muestras con dos sol-gel diferentes de dióxido de titanio y diferentes tiempos de aplicación. Además se añade a algunas muestras un tratamiento térmico posterior en la madera para mejorar el comportamiento ante el fuego. Los resultados iniciales muestran que no existen diferencias en el aspecto óptico en todas las diferentes muestras ni su densidad se ve afectada significativamente.

En cuanto a las pruebas de fotocátalisis de la madera tratada, se extraen conclusiones que muestran que con todos los tipos de tratamientos se consigue una actividad fotocatalítica importante y que no existen diferencias significativas entre todos ellos, a excepción de las tratadas térmicamente.

Contrariamente a lo especificado en la hipótesis, el tratamiento térmico no mejora la fotoactividad, incluso teniendo en cuenta la absorción del agua para estimar una actividad fotocatalítica mínima. No existen diferencias significativas en relación al tiempo de aplicación del spray entre 2-5 segundos y un minuto, pero existe una tendencia a obtener menos fotoactividad en las muestras que fueron tratadas con sol-gel durante un minuto. En cuanto al tipo de sol-gel, parece que usar el que es también activo en luz visible mejora la fotoactividad en la mayoría de los casos.

Por otro lado, tratar térmicamente a las muestras también tiene una influencia en la absorción del agua; pues hace a las muestras menos absorbentes, pero, de nuevo, ni el tipo de sol-gel ni el tiempo de aplicación cambian la absorción del agua significativamente.

4.3 ESTUDIO TEÓRICO DEL RECICLADO DEL TITANIO

En este apartado se resume el estudio realizado sobre los procesos del reciclado del titanio estructurándose en: análisis, nuevas propuestas para el reciclaje del titanio y discusión.

4.3.1 Análisis de los procesos para el reciclaje del titanio

Como citado previamente, el porcentaje de reciclado del titanio está en torno a un quinto y un cuarto del titanio producido, lo que lo sitúa por debajo de muchos otros metales (Goonan, 2004).

Se recicla el titanio para producir ferro-titanio u otras aleaciones si los desechos son de alta calidad y, por otra parte, para producir de nuevo lingotes o polvo de titanio. En el caso del ferro-titanio es directo y más sostenible, pero para producir los nuevos lingotes o polvo de titanio se pasa por un proceso parecido a su producción (o se incluyen en este), por lo que es necesaria mucha energía.

Otros procesos comunes de reciclaje de titanio utilizan la fundición (con solera fría o en arco de vacío) lo que lo encarece notablemente, priva su expansión y, además, la composición del nuevo material no suele ser homogénea. También existen otros métodos más exigentes, como el de refinado con solera fría mediante haz de electrones descrito anteriormente (Zhang et al., 2008), que pueden garantizar altas calidades, pues los requisitos para aviación son elevados, sin embargo, no lo son tanto para la edificación, lo que abre una puerta a otros métodos más sencillos y económicos.

4.3.2 Nuevas propuestas para el reciclaje del titanio

Como primera propuesta, se trata de seguir una idea que consiste en reciclar el metal como material constructivo formando compuestos de titanio, que al descomponerse darían el dióxido de titanio variedad anatasa o rutilo. Este tipo de TiO_2 obtenido es, según hemos podido percibir, de gran utilidad, pues tiene muchas aplicaciones y es muy apreciado en el ámbito de la fotocatalisis. Sería

similar a lo que realizan en el estudio de Kaneko et al. (2017), donde se recogen polvos de dióxido de titanio del anodizado de una chapa de titanio para estudiar su comportamiento fotocatalítico. Para estudiar el reciclado del titanio como material constructivo formando compuestos de titanio, que al descomponerse darían el dióxido de titanio variedad anatasa, se tomaría como muestra titanio de desecho para experimentar este reciclaje. Las formas de obtener los óxidos podrían ser similares a las propuestas señaladas para producir la capa de dióxido de titanio en la chapa de titanio en el capítulo 4.1: electrólisis y/o oxidación térmica en aire u oxígeno.

- Un ejemplo del primer método sería usar la electrólisis. Se realizaría una caracterización de este producto mediante difracción de rayos X u otros antes de la experimentación y posteriormente para observar los productos obtenidos. De forma similar, QIT Quebec Fe & Ti del Grupo Rio Tinto, que realizan la electrólisis de escoria de titanio para la producción de titanio líquido (Esteban et al., 2011); están en realidad no solo produciendo titanio sino reciclando y en un punto intermedio de su método aparece el dióxido de titanio, que es la finalidad de esta primera propuesta. En resumen, se podría producir rutilo y/o anatasa a partir del reciclado del titanio. Puede parecer en un principio absurdo porque el titanio es mucho más caro que el TiO_2 , pero si los desechos se pueden emplear para otra función y esta es menos cara que su reciclado completo, puede ser una opción, al igual que sin recursos disponibles para reciclar, por ejemplo, una viga de acero, es quizá más sensato usar esta con otra función como, por ejemplo, un banco o un mueble. De hecho, en (Peláez et al., 2006) de forma similar se obtiene un polvo con una mezcla de óxidos de titanio tipo anatasa y brookita mediante oxidación anódica a partir de desechos industriales de titanio. Para poder conseguir anatasa y rutilo como alternativa, se acondicionarían las condiciones del anodizado y/o electrólisis con tal fin.
- En el caso de la oxidación térmica, se podría aprovechar que el titanio reacciona con el oxígeno a temperaturas de $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1470 K) en el aire y a $610\text{ }^{\circ}\text{C}$ (883 K) en oxígeno puro, formando dióxido de titanio. Sin embargo, la reacción de oxidación en contacto con el aire es lenta,

debido a la capa de óxido natural que protege al resto del metal ante su propia oxidación y la temperatura necesaria es mayor, por lo que sería más eficiente en oxígeno puro.

En segundo lugar, otra propuesta surge a partir del hecho o idea de que el titanio pueda obtenerse en polvo como en el proceso TiRO (Doblin et al., 2012) que permite evitar la vía de la costosa fundición. Esto podría ser una idea para el reciclado del titanio que simplemente podría molerse y a partir de esta molienda procesarse para sus productos finales. La gran ventaja de este modo de reciclaje es la reducción del coste económico. Además, en 2015 se estudia un método de reciclaje en el que se usa titanio en polvo hidrogenado como un producto intermedio (Pan et al., 2015) y después sinterizado en hidrógeno, por lo que se podría añadir el polvo de desecho directamente antes de ese sinterizado.

Por último, otra propuesta para el reciclado (o mejor llamarlo reutilización) sería el uso de desechos de titanio para realizar murales, decoración, esculturas y/o arte, teniendo en cuenta que además se puede anodizar y conseguir diferentes tonalidades. Además, por su gran resistencia a la corrosión, es apropiado para utilizarlo en arte que se exponga en el exterior.

4.3.3 Consideraciones parciales sobre el reciclado del titanio

Es necesario seguir trabajando para buscar nuevos procedimientos que mejoren el reciclaje del titanio. Aunque con estos nuevos métodos se pueda conseguir titanio con menos calidad (llamado infra-reciclaje), la utilización del titanio en construcción sería la salida para estos productos reciclados donde no se necesita ser tan exigentes con el material como para la aeronáutica.

Algunas formas para mejorar el reciclaje serían:

- Convertir el titanio en polvo y así evitar la costosa fundición
- Reutilizar, directamente del material y evitar así su deposición en vertedero.

5 CONCLUSIONES/CONCLUSIONS

En este capítulo se recopilan las principales conclusiones de los capítulos anteriores, así como del objetivo principal.

Viabilidad del titanio como material de construcción

Se puede afirmar que el uso del titanio en la construcción (especialmente para cerramientos exteriores) es viable teniendo en cuenta principalmente las siguientes cuestiones:

- El titanio, con respecto a otros materiales de construcción, es de los metales con mayor temperatura de punto de fusión.
- Solo le superan el aluminio y las aleaciones de magnesio en la relación de dureza/densidad.
- La conductividad térmica del titanio es la menor de todos los metales.
- El precio del titanio es la única desventaja frente al aluminio u otros materiales usados en fachadas.

Comportamiento fotocatalítico

Las pruebas de fotocatálisis usadas dan una idea (gracias a los tintes de RhB y de AM) de la potencialidad de las muestras para desencadenar reacciones con contaminantes. La superficie de dióxido de titano (especialmente en forma anatasa) hace que en presencia de luz UV o solar, los contaminantes, que son generalmente orgánicos, se oxiden a CO_2 y H_2O , que son sustancias inocuas.

- El uso idóneo de estos productos fotocatalíticos sería en fachadas o cubiertas expuestas a la luz solar (de manera similar a los paneles solares).
- También pueden usarse para la descontaminación de medios líquidos.
- Una forma de aumentar la capacidad fotocatalítica es aumentar la superficie de contacto, por lo tanto, formas onduladas, por ejemplo, permitirán aprovecharse de este factor y, a la vez, proporcionan efectos estéticos diferentes o también tendría un efecto interesante anodizar el titanio esponja o el polvo, que tiene una gran superficie de contacto con el aire. Por otra parte, el flujo es diferente si la superficie es

perpendicular o no a la luz, por lo tanto, también en las fachadas el área es diferente del de las cubiertas: las fachadas con titanio perpendicular a esta, como, por ejemplo elementos de protección solar, funcionarían mejor que revestimientos verticales, de nuevo del mismo modo que los paneles solares.

- La fotoactividad no solo puede llegar a descontaminar, si no que puede usarse para reducir el consumo energético si se inventan tecnologías que aprovechen las propiedades de los materiales fotocatalíticos (Chen y Poon, 2009), por lo que los materiales estudiados en esta tesis también servirían para este tipo de sistemas.

Síntesis y recubrimiento de TiO_2 en chapa de titanio (objetivo 1)

- Las muestras anodizadas con platino como cátodo, son las que requieren la mayor cantidad de corriente en el proceso de anodizado, es decir, el proceso es menos eficiente.
- El proceso de las muestras anodizadas con titanio como cátodo es el más eficiente.
- El aumento del tiempo de anodizado sí cambia el color y/o espesor de la capa.
- Con la concentración de H_2SO_4 al 5 % en disolución acuosa se obtienen buenos resultados, así que no se realizan experimentos con otras concentraciones de electrolito.

Con respecto a los productos obtenidos (TiO_2) sobre el titanio en la fase inicial:

- Se observa tanto rutilo como anatasa en la muestra realizada con mayor voltaje y durante más tiempo.

Con respecto a los productos obtenidos (TiO_2) sobre el titanio en la fase final:

- Se observa que la fase principal es anatasa, tanto en las tratadas térmicamente como la que se anodiza durante más tiempo.
- Se comprueba que la morfología de las muestras cambia notablemente tras el tratamiento térmico.

En particular, después de anodizar muestras finales con diferentes cátodos y de realizar las pruebas de fotocátalisis, se extraen las siguientes conclusiones:

- Se observó que el calor promueve la reacción fotocatalítica, así que hay que tener en cuenta que la temperatura ambiente sea similar en todos los casos a la hora de realizar el test de fotocátalisis.
- Las capas de óxido obtienen una fotoactividad importante con todos los tipos de muestra.
- Existen diferencias en el comportamiento fotocatalítico en función del cátodo usado en el proceso de anodizado. Los resultados de eficiencia más alta se obtienen con la anodizada con titanio como cátodo y la más baja se obtiene con las muestras anodizadas con platino como cátodo. Se cree que se debe a defectos del óxido. Estos datos pueden significar un ahorro de energía y beneficios económicos, pero es necesario realizar futuras investigaciones para poder entender mejor estas variaciones.
- También futuras investigaciones sobre la actividad fotocatalítica de las muestras bajo luz visible sin luz UV pueden confirmar su eficiencia en esas condiciones, lo que sería de gran interés para aplicaciones arquitectónicas de interiores y, por otra parte, si y en qué medida el material usado como cátodo influencia ese comportamiento.
- El material de construcción puede servir directamente como elemento de recubrimiento de fachadas o puede incorporarse en el seno de diferentes elementos constructivos con el fin de dar lugar a un material de construcción más sofisticado como los muros cortina e incluso con finalidad decorativa o estética debido al efecto que producen las diferentes tonalidades que puede adquirir.

Las conclusiones sobre las propiedades del titanio más la capa de TiO_2 son:

- Tanto la densidad, como la dureza como la absorción de agua no se ven afectadas significativamente con las nuevas capas en el titanio.
- En cuanto a la colorimetría, todos los óxidos muestran un color uniforme que es debido al fenómeno de interferencia, lo que hace a las muestras más atractivas para aplicaciones en arquitectura, además de respetuosos con el medio ambiente, pues limpian el aire y los materiales.
- Con el ángulo de contacto estudiado se confirma que las muestras obtienen capacidad de autolimpieza con la ayuda de luz ultravioleta.

Revestimientos de TiO₂ sobre madera (objetivo 2)

Tiene sentido realizar un revestimiento de TiO₂ en madera y además un posterior tratamiento térmico, puesto que:

- El tratamiento térmico posterior en la madera mejora el comportamiento ante el fuego, por lo que es una ventaja añadida a la fotoactividad.
- No se observan diferencias en el aspecto óptico entre las muestras revestidas ni comparándolas con las muestras sin revestimiento.

En cuanto al comportamiento fotocatalítico de la madera tratada se extraen las siguientes conclusiones:

- Todos los tipos de tratamientos obtienen una actividad fotocatalítica importante y no existen diferencias significativas entre ellos, a excepción de las tratadas térmicamente.
- El tratamiento térmico no mejora la fotoactividad.
- No existen diferencias significativas en relación al tiempo de aplicación, por lo que parece ser que el tiempo de spray (que aumenta la cantidad de sol-gel empleado) no influye. Lo que apunta que lo que realmente importa para la fotocatálisis es la composición y/o la superficie de contacto con el agente y no la cantidad de fotocatalítico.
- En cuanto al tipo de sol-gel, el activo en luz visible mejora la fotoactividad en la mayoría de los casos.
- El tratamiento térmico de las muestras bloquea la absorción del agua, pero ni el tipo de sol-gel ni el tiempo de aplicación afectan a este.

Reciclado del titanio (objetivo 3)

Una solución para aumentar el porcentaje de titanio reciclado, que es aún muy reducido, sería el uso de métodos de reciclaje y de producción más sencillos y el aumento de su utilización en construcción, que a su vez reduciría su precio.

- Una idea o método propuesto es la transformación en polvo del titanio para evitar la costosa fundición.
- Otra idea es la reutilización o transformación del titanio en otros productos.

In this chapter, conclusions of the main aim and previous chapters are compiled.

Feasibility of titanium as a construction material

In conclusion, it can be said that the use of titanium in construction (especially for the façade) is feasible considering mainly the following issues:

- Titanium has the second highest melting point temperature of all metals used in construction.
- Aluminium and magnesium alloys are the only ones that have a higher hardness / density ratio than titanium.
- Regarding the thermal conductivity, titanium has the lowest of all metals.
- The price of titanium is the only disadvantage as compared to aluminium and other materials used in facades.

Photocatalytic behavior

The used photocatalysis tests let us know (thanks to the RhB and AM dyes) about the potentiality of the samples to trigger reactions with contaminants. The surface of titanium dioxide (especially in anatase form) provokes that in the presence of UV or solar light, pollutants, that are generally organic, are oxidized to CO₂ and H₂O, which are innocuous substances.

- The ideal use of these photocatalytic products would be in facades or roofs that are exposed to sunlight (similar to solar panels).
- They can also be used for the decontamination of liquid media, since by contact with the contaminant the surface of the sheet works as an adsorbent.
- It is possible to increase photocatalytic activity increasing the area of contact; thus, wavy shapes, for example, can take advantage of this factor and, at the same time, they provide different aesthetic effects. It would also have an interesting effect to anodise the titanium sponge or powder, which have a large contact surface with the air. On the other hand, the flow is different if the surface is perpendicular to the light, so that the real working area on the facade is different than on the roof and facades having titanium perpendicular to them (for example, solar

protection elements) would work better than vertical coatings as solar panels too.

- Photoactivity can not only decontaminate, but it could also be used to reduce energy consumption if technologies that take advantage of the properties of the photocatalytic materials are developed (Chen and Poon, 2009), so that the materials that are studied in this thesis would also be useful for this type of systems.

Synthesis and coating of TiO₂ on a titanium sheet (aim 1)

- Differences among the samples were already noticed in the anodising process: samples anodised with platinum as cathode are the ones that require the highest amount of current, that is, the anodising process is less efficient.
- The most efficient process is the anodisation with titanium as cathode.
- Increasing the anodising time does change the colour and / or thickness of the layer.
- The concentration in an aqueous solution of H₂SO₄ 5 % vol. turned out to work properly, so that no more experiments with other electrolyte concentrations were carried out.

Regarding the products obtained in the initial phase:

- Both rutile and anatase are observed in the samples performed at higher voltage and during a longer time.

Regarding the products obtained in the final phase:

- The main observed phase is anatase, both in those thermally treated and those samples being anodised during a longer time.
- The morphology of the samples changes remarkably after the thermal treatment.

In particular, after having anodised and coated the different titanium samples with different cathodes (final specimens) and addressed the photocatalysis tests, the following conclusions can be drawn:

- During the performing of the photocatalysis test, the ambient temperature has to be taken into consideration so that it should be similar during all the tests, since it has been observed that the increase of that temperature also increases the reduction of the dyes, so that the heat promotes the photocatalytic reaction.
- Oxide layers achieve an important photocatalytic activity with all of the different samples.
- Differences among samples in the photocatalytic behaviour were found depending on the cathode used in the anodising process. The most efficient sample results to be the one anodised with titanium as a cathode and the least efficient samples are the ones anodised with platinum as a cathode. Further investigations are needed to better understand this variation in the oxide behaviour, but it appears to be due to the extent of defectiveness of the oxide. This approach can lead to energy savings and economic benefits.
- Future investigations about the photocatalytic activity under visible light of the samples may indicate if they are also efficient in such conditions, which would be of great interest for architectural applications, and to which extent the cathode material influences such behaviour.
- The construction material can be directly used as an element of a façade cladding or it can be incorporated into different construction elements in order to get a more sophisticated construction material such as curtain walls and, in addition, it can be used for decorative or aesthetic purposes due to the effect of the different hues that it can display.

Regarding the properties of titanium with TiO_2 coating:

- Density, hardness and water absorption are not significantly affected by the new layers on the titanium.
- Regarding the colorimetry, all the oxides show a uniform colour which is due to the interference phenomena, which makes them even more appealing as environmentally friendly, depolluting materials for architectural applications.
- After having studied the water contact angle, it is confirmed that the samples get a self-cleaning property with the help of ultraviolet light.

TiO₂ coatings in wood facades (aim 2)

- Thermally treating the wood improves the fire-resisting behaviour, so that it is an added advantage apart from photoactivity.
- There are no optical differences among all different coated samples nor between them and the uncoated ones.

Regarding the treated wood, the following conclusions about the photocatalysis have been drawn:

- All types of the obtained wood samples achieve an important photocatalytic activity and there are no significant differences among all of them, except for the thermally treated ones.
- Thermally treating the samples does not improve photocatalysis.
- There are no significant differences concerning the time of spraying, so that it appears that this factor (that increases the quantity of sol-gel used) does not influence photoactivity. This points us out that what really matters in photocatalysis is the composition and the area of contact with the agent and not the amount of photocatalyst.
- Regarding the sol-gel type, it seems that using the visible light workable type enhances the photoactivity in most of the cases.
- Thermally treating the samples has an influence on water absorption; it blocks it making them less absorbent, but neither the type of spraying nor the time change the water absorption significantly.

Titanium recycling (aim 3)

A solution to increase the percentage of recycled titanium would be using simpler and cheaper recycling methods and increasing its use in the construction field, what would also reduce the price of this material.

- An idea or method could be the transformation of titanium into titanium powder in order to avoid the costly smelting.
- Other ideas are its reuse or transformation into other products.

6 FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

Finalmente, en este capítulo se proponen futuras líneas de investigación.

Análisis de otras propiedades del titanio anodizado

En el apartado 4.1.8 ya se adelantan muchas propiedades o características de las muestras de titanio anodizado que podrían ser estudiadas con el fin de compararlas con las del titanio sin anodizar.

Por ejemplo, se puede llevar a cabo un estudio comparativo del análisis del ciclo de vida (incluyendo la energía y CO₂ necesarios en la producción primaria del material o la huella de CO₂ y energía para el procesado del material y su reciclado) o estudiar cómo afecta al precio final el hecho de llevar la capa anodizada o del reciclaje.

Otra propiedad que es importante conocer y que sobre todo en materiales fotocatalíticos se está estudiando es la durabilidad. Se puede estudiar si la luz UV afecta a su durabilidad o realizar pruebas de ciclos humedad o hielo / deshielo para conocer si la capa se vería afectada y, por lo tanto, a su función descontaminante. Por otro lado, la resistencia al rayado, a la fricción o al desgaste también nos da nociones sobre la durabilidad.

De igual modo, se podría estudiar la rugosidad mecánica con la ayuda de un rugosímetro o un perfilómetro, pues la función fotocatalítica depende de la superficie de dióxido de titanio en contacto con el aire o medio a descontaminar y si la capa resulta ser rugosa tendrá más superficie por metro cuadrado de material.

Por último, se podrían realizar más estudios sobre la fotocatálisis a escala real o ensayos in situ como los realizados en la Cámara Euphore en Valencia o en el centro de Investigación de EUROVIA en Francia (Faraldos et al., 2012).

Otros métodos de obtención de TiO₂ en titanio

Como nuevas líneas de investigación, se exponen aquí otros métodos que podrían ser experimentados en el futuro con nuevas muestras. En 2004 se realiza la síntesis de TiO₂ por ruta hidrotérmica con solución de Ti(OC₄H₉)₄

(titanato de tetrabutilo) y ácido fluorhídrico. En este se consigue el porcentaje mayor de (001) con 5mL de $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ y 0,8 de ácido fluorhídrico a 200 °C durante 24 horas (Han et al., 2009). Es interesante mencionar que el plano (001) contiene átomos con mayor reactividad (Tuesta y Gutarra, 2004), por lo tanto serían más eficientes y se podría experimentar el uso de esta forma de sintetizar el TiO_2 con el titanio. Otra forma de conseguir TiO_2 podría ser la hidrólisis de tetracloruro de titanio (Mo et al., 2009). Además, algunas técnicas que se podrían estudiar en el futuro con estos sintetizados o con TiO_2 en polvo son spray de plasma en suspensión SPS (Rayón et al., 2012), spray de plasma atmosférico APS (Bordes et al., 2013), spray con tobera o en frío, pulverización con microgotas (Bordes et al., 2007), la técnica de impresora de inyección (Dzik et al., 2010 y Morozova, 2012), la deposición de vapor o sintetizado directo (Mo et al., 2009) o la atómica (Lee et al., 2013).

Otros materiales con dióxido de titanio

Como nuevas líneas de investigación se podrían exponer nuevas propuestas de materiales más revestimiento de dióxido de titanio. Fijándose en el apartado 4.2.2, se pueden encontrar muchas combinaciones posibles para estudiar.

En particular, sería interesante intentar obtener una capa de dióxido de titanio en un acero inoxidable especial con revestimiento de titanio. De igual modo, se podría experimentar con acero inoxidable con deposición de nitruro de titanio, zinc al titanio o revestimientos de nitruro de titanio aluminio o nitruro de aluminio titanio.

Además, existen numerosos estudios combinando diferentes semiconductores y/o dopando estos con el fin de estudiar si el comportamiento fotocatalítico mejora. En este sentido, se abre la puerta a muchas posibilidades de estudio. En muchas ocasiones estas investigaciones se realizan para mejorar la actividad fotocatalítica de las muestras bajo luz visible sin luz UV, que indiquen si también son eficientes en esas condiciones, lo que sería de gran interés para aplicaciones arquitectónicas en interiores y, por otra parte, si y en qué medida el material usado como cátodo también influencia ese comportamiento.

Como ejemplo, se comienza a lo largo de esta investigación a realizar un composite de SiO_2 con TiO_2 tras revisar varios artículos sobre este composite y variando su composición de tal forma que se sigue el siguiente procedimiento: realizar muestras con cantidades diferentes de P-25 y se analiza su absorbancia en luz UV y visible (de longitudes de onda de 200 a 800 nm) para obtener una idea sobre su actividad fotocatalítica, por lo que se podría seguir con esta línea de investigación.

Viabilidad de los materiales fotocatalíticos en construcción

Se podrían realizar entrevistas a varias empresas de materiales de construcción (incluido el titanio) para comprobar la viabilidad y la aceptación de incluir fotocatalíticos en sus productos. No se sabe si sería rentable o si los constructores o futuros usuarios estarían interesados en pagar más a cambio.

Comportamiento fotocatalítico en distintos espacios urbanos

Otra característica relacionada con el comportamiento fotocatalítico que es interesante es el viento. Se conoce que sin viento la reducción es mayor. Si el viento adquiere mucha velocidad se mueve el aire contaminado y se impide que las partículas estén cerca de la superficie fotocatalítica, por lo que una calle con edificios altos facilitaría que se produzca la reacción. Sin embargo, es posible que reciba menos luz y, por lo tanto, tampoco sea favorable para la reacción fotocatalítica. Por lo tanto, una línea de investigación podría ser el estudio de la influencia de las superficies fotocatalíticas en los espacios urbanos y estudiar la influencia de factores como el viento o la radiación según la urbanística. Para ello se utilizaría un anemómetro para estudiar el viento y un fotómetro para la radiación.

Comportamiento fotocatalítico en distintas situaciones geográficas

Se conoce que a mayor cantidad de contaminante, mayor es el ratio de degradación, por eso una de las posibles futuras líneas de investigación que se pueden llevar a cabo es un análisis comparativo del comportamiento fotocatalítico a escala real para conocer si la situación geográfica (clima, grado de contaminación que en esta se presenta, viento, horas y características de la

luz solar, etc.) están relacionadas con la eficiencia fotocatalítica de los revestimientos de TiO_2 , pues quizá haya factores desconocidos que afecten positiva o negativamente a este. Para ello, se podría estudiar, por ejemplo, la cantidad de NO_2 , que se puede medir con la ISO 7996:1985 Determinación de la masa de concentración de óxidos de nitrógeno en el aire ambiental: método de quimioluminiscencia.

7 INDICIOS DE CALIDAD

a) Artículo en revista internacional con índice de impacto JCR

Autores: González Morán, Irene; Fernández Martínez, Francisco; del Río Merino, Mercedes; Diamanti, Maria Vittoria; Pedferri, MariaPia; Chen, Xiaobo

Título: “Photocatalytic behaviour of anodised titanium using different cathodes”

Revista: Surface Engineering, 2018,1-8

DOI: 10.1080/02670844.2018.1451612

b) Ponencia en congreso

Autores: González Morán, Irene; Diamanti, Maria Vittoria; Pedferri, MariaPia; Fernández Martínez, Francisco; del Río Merino, Mercedes

Título: “Photocatalytic behaviour of anodised titanium using different cathodes”

Congreso: COINVEDI Madrid 2015

c) Póster en congreso

Autores: González Morán, Irene; Fernández Martínez, Francisco

Título: “Feasibility of the introduction of titanium-based materials for the façade”

Congreso: YRSB13 Praga 2013

d) Patentes

Patente ES2616276

Autores: González Morán, Irene; Fernández Martínez, Francisco; del Río Merino, Mercedes

Título: “Procedimiento para obtener una chapa de titanio con actividad fotocatalítica” cost

Realización de la solicitud de la Patente Europea “Method for obtaining a sheet of titanium with photocatalytic activity” con número PCT/ES2016/070864.

BIBLIOGRAFÍA

Libros y capítulos

Bachmann, Gerd, Vera Grimm, Andreas Hoffknecht, Wolfgang Luther, Christiane Ploetz, Günter Reuscher, Olav Teichert, and Axel Zweck. 2007. *Nanotechnologien für den Umweltschutz*. Vol. 71 Bd.

Baumstark, Roland and Manfred Schwartz. 2001. *Dispersionen Für Bautenfarben: Acrylatsysteme in Theorie und Praxis*. Vincentz Network GmbH & Co KG.

Blaxter, Loraine, Christina Hughes, Malcolm Tight, and Gabriela Ventureira. 2000. *Cómo se Hace una Investigación*. Gedisa Barcelona.

Blesa, Miguel A. and Benigno Sánchez Cabrero. 2004. *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea: Texto Colectivo Elaborado por la Red CYTED VIII-G: Usos de Óxidos Semiconductores y Materiales Relacionados para Aplicaciones Ambientales y Ópticas*. Ciemat.

Buxbaum, G. 2008. *Industrial Inorganic Pigments*. Wiley-Vch.

Candal, Roberto J., Juan Rodríguez, Gerardo Colón, Silvia Gelover, Elena Vigil Santos, Antonio Jiménez González, and Miguel A. Blesa. 2001. *Materiales para Fotocatálisis y Electrofotocatálisis*. Libro colectivo CYTED, en Universidad de General San Martín, Argentina. M.A. Blesa: 143-163.

Chorkendorff, Ib and Johannes W. Niemantsverdriet. 2006. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. John Wiley & Sons.

Eberle, Bob. 1996. *Scamper on: Games for Imagination Development* Prufrock Press Inc.

Eco, Umberto. 2001. *Cómo se Hace una Tesis*. Gedisa Ed.

Goonan, Thomas G. 2010. *Titanium Recycling in the United States in 2004*. US Department of the Interior, US Geological Survey.

Hagen, Jens. 2006. *Industrial Catalysis: A Practical Approach*. John Wiley & Sons.

Hegger, Manfred, Volker Auch-Schwelk, Matthias Fuchs, and Thorsten Rosenkranz. 2006. *Atlante Dei Materiali*. Wolters Kluwer Italia Giuridica Srl.

Herzog, Thomas, Roland Krippner, and Werner Lang. 2004. *Facade Construction Manual*. Walter de Gruyter.

Leyens, Christoph and Manfred Peters. 2003. *Titanium and Titanium Alloys*. Wiley Online Library.

Michael, F. Ashbey. 2007. *Materials selection in mechanical design*. Spektrum Akademischer Verlag. München.

Müllensiefen, Klaus, Reinhard Schmidt, Christian Lögters, Michael Hennemann, Joachim Kretschmer, Elisabeth Mayers-Beecks, Martin Köther, Hendrik Stemann, Florian Reeh, and Michael Kirchner. 2008. "Tagebau im Spannungsfeld Zwischen Eingriff und Ausgleich." In *der Braunkohlentagebau*, 427-579: Springer.

Nolte, Christoph, Markus Oetzel, and Georg Thomys. 2000. "Chapter 377 - A Design Outline for a Future Facade System." In *World Renewable Energy Congress VI*, edited by A.A.M. Sayigh, 1804-1807. Oxford: Pergamon.

Schultze, Wolfgang. 2002. *Wässrige Siliconharz-Beschichtungssysteme Für Fassaden: Grundlagen-Formulierungen-Anwendung in Der Praxis-Problemlösungen; Mit 64 Tabellen*. Vol. 522 expert verlag.

Schwister, Karl and Eberhard Aust. 1999. *Taschenbuch Der Chemie: Mit Zahlreichen Tabellen* Fachbuchverl. Leipzig im Carl-Hanser-Verlag.

Sears, Francis Weston. 2004. *Física Universitaria*. Vol. 1 Pearson educación.

Seetharaman, Seshadri. 2014. *Treatise on Process Metallurgy, Volume 3: Industrial Processes, Part A*. Vol. 3 Newnes.

Serway, Raymond and John Jewett. 2013. *Physics for Scientists and Engineers with Modern Physics*. Cengage learning.

Stephan, Dietmar. 2007. *Nanotechnologie Im Bauwesen-Nanooptimierte Hightech-Baustoffe: 9. Mai 2007; [Eine Gemeinsame Veranstaltung Von Universität Kassel, IHK, Arbeitsgemeinschaft Hessen]*. Vol. 8 Kassel University Press GmbH.

Venzmer, Helmuth. 2008. *Altbausanierung 2: Biofilme und funktionale Baustoffoberflächen 8. Dahlberg-Kolloquium vom 25. bis 26. September 2008 im Zeughaus Wismar*. Beuth Verlag.

Artículos

AA.VV. 2010. "VOLUME 93: Carbon Black, Titanium Dioxide, and Talc." *International Agency for Research on Cancer*.

Adams, Laura K., Delina Y. Lyon, and Pedro JJ Alvarez. 2006. "Comparative Eco-Toxicity of Nanoscale TiO₂, SiO₂, and ZnO Water Suspensions." *Water Research* 40 (19): 3527-3532.

Alberici, Rosana M. and Wilson F. Jardim. 1997. "Photocatalytic Destruction of VOCs in the Gas-Phase using Titanium Dioxide." *Applied Catalysis B: Environmental* 14 (1): 55-68.

Albert, T. and M. Gareis. 2006. "Untersuchung der Antilisteriellen Wirkung von Titandioxid (TiO₂)-Beschichteten Keramikfliesen." *Mitteilungsblatt-Bundesanstalt Fur Fleischforschung Kulmbach* 171: 23.

Albiter Escobar, Elim, Miguel Ángel Valenzuela Zapata, Salvador Alfaro Hernández, Sergio Odín Flores Valle, Omar Ríos Berny, Víctor Jesús González Ángeles, and Iván Córdova Reyes. 2010. "Photocatalytic Reduction of

Benzophenone on TiO_2 : Effect of Preparation Method and Reaction Conditions." *Journal of the Mexican Chemical Society* 54 (3): 133-138.

Almazán Cruzado, David and Rovito Scandiffio, Gianni. 2012. "Evaluación Del Comportamiento De Los Pavimentos Descontaminantes." ASEFMA.

Alwan, Zaid, Paul Jones, and Peter Holgate. 2016. "Strategic Sustainable Development in the UK Construction Industry, through the Framework for Strategic Sustainable Development, using Building Information Modelling." *Journal of Cleaner Production*.

Anpo, Masakazu and Masato Takeuchi. 2003. "The Design and Development of Highly Reactive Titanium Oxide Photocatalysts Operating Under Visible Light Irradiation." *Journal of Catalysis* 216 (1): 505-516.

Asahi, R., T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga. 2001. "Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides." *Science (New York, N.Y.)* 293 (5528): 269-271.

Bannier, Emilie, G. Darut, E. Sánchez, Alain Denoirjean, M. Carmen Bordes, MD Salvador, E. Rayón, and Hélène Ageorges. 2011. "Microstructure and Photocatalytic Activity of Suspension Plasma Sprayed TiO_2 Coatings on Steel and Glass Substrates." *Surface and Coatings Technology* 206 (2): 378-386.

Baudys, M., J. Krýsa, M. Zlámál, and A. Mills. 2015. "Weathering Tests of Photocatalytic Facade Paints Containing ZnO and TiO_2 ." *Chemical Engineering Journal* 261: 83-87.

Bickley, Roger I., Teresita Gonzalez-Carreno, John S. Lees, Leonardo Palmisano, and Richard JD Tilley. 1991. "A Structural Investigation of Titanium Dioxide Photocatalysts." *Journal of Solid State Chemistry* 92 (1): 178-190.

Blatt, Rita G. 1979. "Anodizing Aluminum: An Electrolytic Oxidation Experiment for General Chemistry." *Journal of Chemical Education* 56 (4): 268.

Bolte, Gerd. 2009. "Innovative Building materials—reduction of Pollutants with TioCem ." *ZKG International* 62 (1): 63-70.

Bolte, Gerd and Dr Ludwig. 2011. "*Binding Agent Compound for Photocatalytically Active Components and Coatings.*"

Bordes, M.C. and A. Moreno. 2007. "Determinación de la Función Fotocatalítica de Recubrimientos sobre Soporte Cerámico."

Bordes, M. C., M. Vicent, A. Moreno, R. Moreno, A. Borrell, M. D. Salvador, and E. Sánchez. 2013. "Microstructure and Photocatalytic Activity of APS Coatings obtained from different TiO₂ Nanopowders." *Surface and Coatings Technology* 220 (0): 179-186.

Brunella, MF, MV Diamanti, MP Pedferri, F. Di Fonzo, CS Casari, and A. Li Bassi. 2007. "Photocatalytic Behavior of Different Titanium Dioxide Layers." *Thin Solid Films* 515 (16): 6309-6313.

Caballero, AC, P. Fernández Viar, P. Duran, and C. Moure. 1994. "Titanatio de Bario Cerámico." *Boletín De La Sociedad Española De Cerámica y Vidrio* 33 (1): 5-21.

Candal, Roberto J., Walter A. Zeltner, and Marc A. Anderson. 1999. "Titanium-Supported Titania Photoelectrodes made by Sol-Gel Processes." *Journal of Environmental Engineering* 125 (10): 906-912.

Carp, O., C. L. Huisman, and A. Reller. 2004. "Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide." *Progress in Solid State Chemistry* 32 (1): 33-177.

Čermák, Petr, Jakub Dömény, Martin Brabec, Jaromír Milch, Jan Baar, Petr Horáček, and Peter Rademacher. 2016. "Unevenly Distributed Thermal Treatment of Wood: Preliminary study—density Profiles." *European Journal of Wood and Wood Products* 74 (4): 629-631.

Černá, Marcela, Michal Veselý, and Petr Dzik. 2011. "Physical and Chemical Properties of Titanium Dioxide Printed Layers." *Catalysis Today* 161 (1): 97-104.

Chen, Desheng, Longsheng Zhao, Yahui Liu, Tao Qi, Jianchong Wang, and Lina Wang. 2013. "A Novel Process for Recovery of Iron, Titanium, and

Vanadium from Titanomagnetite Concentrates: NaOH Molten Salt Roasting and Water Leaching Processes." *Journal of Hazardous Materials* 244: 588-595.

Chen, Feng, Jincai Zhao, and Hisao Hidaka. 2003. "Highly Selective Deethylation of Rhodamine B: Adsorption and Photooxidation Pathways of the Dye on the $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ Composite Photocatalyst." *International Journal of Photoenergy* 5 (4): 209-217.

Chen, Fengna, Xudong Yang, and Qiong Wu. 2009. "Antifungal Capability of TiO_2 Coated Film on Moist Wood." *Building and Environment* 44 (5): 1088-1093.

Chen, Fu and Yong Zhi Xu. 2012. "The Application of Titanium Dioxide of Environment-Friendly Building Materials." *Applied Mechanics and Materials* 174: 767-770.

Chen, George Zheng, Derek J. Fray, and Tom W. Farthing. 2000. "Direct Electrochemical Reduction of Titanium Dioxide to Titanium in Molten Calcium Chloride." *Nature* 407 (6802): 361-364.

Chen, Jun and Chi-sun Poon. 2009. "Photocatalytic Construction and Building Materials: From Fundamentals to Applications." *Building and Environment* 44 (9): 1899-1906.

Chen, Pengfei, Mingxing Du, He Lei, Yan Wang, Guoliang Zhang, Fengbao Zhang, and Xiaobin Fan. 2012. " $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ -titania Nanotubes as Efficient Solid Superacid Catalysts for Selective Mononitration of Toluene." *Catalysis Communications* 18: 47-50.

Chen, Xiaobo and Samuel S. Mao. 2006. "Synthesis of Titanium Dioxide (TiO_2) Nanomaterials." *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 6 (4): 906-925.

Chen, Xiaobo, Maria Schriver, Timothy Suen, and Samuel S. Mao. 2007. "Fabrication of 10 Nm Diameter TiO_2 Nanotube Arrays by Titanium Anodization." *Thin Solid Films* 515 (24): 8511-8514.

Costa, Anna Luisa, Simona Ortellì, Magda Blosi, Stefania Albonetti, Angelo Vaccari, and Michele Dondi. 2013. " TiO_2 Based Photocatalytic Coatings: From

Nanostructure to Functional Properties." *Chemical Engineering Journal* 225: 880-886.

Cui, Chunxiang, BaoMin Hu, Lichen Zhao, and Shuangjin Liu. 2011. "Titanium Alloy Production Technology, Market Prospects and Industry Development." *Materials & Design* 32 (3): 1684-1691.

Daghrir, Rimeh, Patrick Drogui, and Didier Robert. 2013. "Modified TiO₂ for Environmental Photocatalytic Applications: A Review." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52 (10): 3581-3599.

De Dios, Juan, José María del Campo, and David Colorado. 2014. "Decontamination through Photocatalytic TiO₂ Additions-Past, Present and Future." *2th International Conference on Emerging Trends in Engineering and Technology (ICETET 2014)*.

De Filpo, Giovanni, Anna Maria Palermo, Francesca Rachiele, and Fiore Pasquale Nicoletta. 2013. "Preventing Fungal Growth in Wood by Titanium Dioxide Nanoparticles." *International Biodeterioration & Biodegradation* 85: 217-222.

Diamanti, Maria V., Barbara Del Curto, and Maria Pia Pedferri. 2008. "Interference Colors of Thin Oxide Layers on Titanium." *Color Research & Application* 33 (3): 221-228.

Diamanti, Maria Vittoria, Marco Ormellese, and MariaPia Pedferri. 2015. "Application-Wise Nanostructuring of Anodic Films on Titanium: A Review." *Journal of Experimental Nanoscience* 10 (17): 1285-1308.

Diamanti, Maria Vittoria, Paola Pozzi, Francesca Randone, Barbara Del Curto, and MariaPia Pedferri. 2016. "Robust Anodic Colouring of Titanium: Effect of Electrolyte and Colour Durability." *Materials & Design* 90: 1085-1091.

Diamanti, MV, B. Del Curto, V. Masconale, C. Passaro, and MP Pedferri. 2012. "Anodic Coloring of Titanium and its Alloy for Jewels Production." *Color Research & Application* 37 (5): 384-390.

Diamanti, MV, M. Ormellese, E. Marin, A. Lanzutti, A. Mele, and MP Pedferri. 2011. "Anodic Titanium Oxide as Immobilized Photocatalyst in UV or Visible Light Devices." *Journal of Hazardous Materials* 186 (2-3): 2103-2109.

Diamanti, MV and MP Pedferri. 2007. "Effect of Anodic Oxidation Parameters on the Titanium Oxides Formation." *Corrosion Science* 49 (2): 939-948.

Diamanti, MV, T. Souier, M. Stefancich, M. Chiesa, and MP Pedferri. 2014. "Probing Anodic Oxidation Kinetics and Nanoscale Heterogeneity within TiO₂ Films by Conductive Atomic Force Microscopy and Combined Techniques." *Electrochimica Acta* 129: 203-210.

Diamanti, M. V., S. Aliverti, and M. P. Pedferri. 2013. "Decoupling the Dual Source of Colour Alteration of Architectural Titanium: Soiling or Oxidation?" *Corrosion Science* 72 (0): 125-132.

Diebold, U. 2003. "The Surface Science of Titanium Dioxide." *Surface Science Reports* 48 (5): 53-229.

Dikici, Tuncay, Serdar Yildirim, Metin Yurddaskal, Mustafa Erol, Recep Yigit, Mustafa Toparli, and Erdal Celik. 2015. "A Comparative Study on the Photocatalytic Activities of Microporous and Nanoporous TiO₂ Layers Prepared by Electrochemical Anodization." *Surface and Coatings Technology* 263: 1-7.

Ding, Grace KC. 2008. "Sustainable construction—The Role of Environmental Assessment Tools." *Journal of Environmental Management* 86 (3): 451-464.

Doblin, Christian, Andrew Chryss, and Andreas Monch. 2012. "Titanium Powder from the TiRO™ Process." *Key Engineering Materials* 520: 95-100.

Domènech, Xavier, Wilson F. Jardim, and Marta I. Litter. 2001. "Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes." *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea* 1.

Donoso, E. and JM Criado. 2008. "Evaluaciones Microcalorimétricas en Aleaciones de Cu-4Ti, Templadas y Deformadas en Frío."

Down, MG. 1982. *Titanium Production by a Plasma Process*.

Dzik, Petr, Michal Vesely, and Jana Chomoucka. 2010. "Thin Layers of Photocatalytic TiO₂ Prepared by Inkjet Printing of a Solgel Precursor." *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 13 (2): 172-183.

Esteban, PG, L. Bolzoni, EM Ruiz-Navas, and Elena Gordo. 2011. "Introducción Al Procesado Pulvimetalúrgico Del Titanio." *Revista de Metalurgia* 47 (2): 169-187.

Esteves, Bruno and Helena Pereira. 2008. "Wood Modification by Heat Treatment: A Review." *Bioresources* 4 (1): 370-404.

Fassier, M., CS Peyratout, David Stanley Smith, C. Ducroquetz, and T. Volland. 2010. "Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide Coatings: Influence of the Firing Temperature of the Chemical Gel." *Journal of the European Ceramic Society* 30 (13): 2757-2762.

Fen, Leo Bey, Tan Kim Han, Ng Meng Nee, Bee Chin Ang, and Mohd Rafie Johan. 2011. "Physico-Chemical Properties of Titania Nanotubes Synthesized Via Hydrothermal and Annealing Treatment." *Applied Surface Science* 258 (1): 431-435.

Fernández Patier, Rosalía. 2002. "Nuevas Directivas de Calidad del Aire: Directivas Marco y Directivas Hijos." *Revista De Salud Ambiental* 2 (2): 70-73.

Forsthuber, Boris, Gerhard Grüll, and Florian Tscherne. 2010. "Farblose Beschichtungen."

Franzoni, Elisa, Alberto Fregni, Rossana Gabrielli, Gabriela Graziani, and Enrico Sassoni. 2014. "Compatibility of Photocatalytic TiO₂-Based Finishing for Renders in Architectural Restoration: A Preliminary Study." *Building and Environment* 80 (0): 125-135.

Frazer, L. 2001. "Titanium Dioxide: Environmental White Knight?" *Environmental Health Perspectives* 109 (4): A174-7.

Froes, FH. 1998. "The Production of Low-Cost Titanium Powders." *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* 50 (9): 41-43.

Froes, FH Sam, Mehmet N. Gungor, and M. Ashraf Imam. 2007. "Cost-Affordable Titanium: The Component Fabrication Perspective." *Jom* 59 (6): 28-31.

Frye, D. and D. Gerke. 2002. *Facade Cover for Buildings Absorbing Electromagnetic Waves*.

Fujishima, A., T. N. Rao, and D. A. Tryk. 2000. "Titanium Dioxide Photocatalysis." *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1 (1): 1-21.

Fujishima, Akira, Xintong Zhang, and Donald A. Tryk. 2008. "TiO₂ Photocatalysis and Related Surface Phenomena." *Surface Science Reports* 63 (12): 515-582.

Gaul, Emily. 1993. "Coloring Titanium and Related Metals by Electrochemical Oxidation." *Journal of Chemical Education* 70 (3): 176.

Gazquez, M. J., J. P. Bolivar, F. Vaca, R. García-Tenorio, and A. Caparros. 2013. "Evaluation of the use of TiO₂ Industry Red Gypsum Waste in Cement Production." *Cement and Concrete Composites* 37 (0): 76-81.

Gazsó, André. 2012. "Nano Im Baugewerbe." *Nano trust dossiers. Nr. 032*.

George, Christian, Anne Beeldens, Fotios Barmpas, Jean-François Doussin, Giuseppe Manganelli, Hartmut Herrmann, Jörg Kleffmann, And Abdelwahid Mellouki. 2016. "Impact of Photocatalytic Remediation of Pollutants on Urban Air Quality." *Frontiers of Environmental Science & Engineering* 10 (5): 2-02.

Givens, Ted. 2011. "10 Design: Beyond Neutrality." *Architectural Design* 81 (6): 112-117.

Gómez, V. and L. Sarria. 2009. "Fotodegradación Heterogénea de Bisfenol A en Agua con Dióxido de Titanio." *Química Nova* 32 (5): 1164-1169.

Gong, Dawei, Craig A. Grimes, Oomman K. Varghese, Wenchong Hu, RS Singh, Zhi Chen, and Elizabeth C. Dickey. 2001. "Titanium Oxide Nanotube Arrays Prepared by Anodic Oxidation." *Journal of Materials Research* 16 (12): 3331-3334.

González Morán, Irene, Francisco Fernández Martínez, Mercedes del Río Merino, Maria Vittoria Diamanti, MariaPia Pedferri, and Xiaobo Chen. 2018. "Photocatalytic Behaviour of Anodised Titanium using Different Cathodes." *Surface Engineering*: 1-8.

Graziani, Lorenzo, Enrico Quagliarini, Federica Bondioli, and Marco D'Orazio. 2014. "Durability of Self-Cleaning TiO₂ Coatings on Fired Clay Brick Façades: Effects of UV Exposure and Wet & Dry Cycles." *Building and Environment* 71: 193-203.

Graziani, Lorenzo, Enrico Quagliarini, Andrea Osimani, Lucia Aquilanti, Francesca Clementi, Claude Yéprémian, Vincenzo Lariccia, Salvatore Amoroso, and Marco D'Orazio. 2013. "Evaluation of Inhibitory Effect of TiO₂ Nanocoatings Against Microalgal Growth on Clay Brick Façades Under Weak UV Exposure Conditions." *Building and Environment* 64: 38-45.

Grätzel, Michael. 2005. "Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells." *Inorganic Chemistry* 44 (20): 6841-6851.

Guo, Sen, ZhongBiao Wu, and WeiRong Zhao. 2009. "TiO₂-Based Building Materials: Above and Beyond Traditional Applications." *Chinese Science Bulletin* 54 (7): 1137-1142.

Haapio, Appu and Pertti Viitaniemi. 2008. "A Critical Review of Building Environmental Assessment Tools." *Environmental Impact Assessment Review* 28 (7): 469-482.

Hamilton, Jr. Raymond F, Nianqiang Wu, Dale Porter, Mary Buford, Michael Wolfarth, and Andrij Holian. 2009. "Particle Length-Dependent Titanium Dioxide Nanomaterials Toxicity and Bioactivity." *Particle and Fibre Toxicology* 6: 35.

Han, Xiguang, Qin Kuang, Mingshang Jin, Zhaoxiong Xie, and Lansun Zheng. 2009. "Synthesis of Titania Nanosheets with a High Percentage of Exposed (001) Facets and Related Photocatalytic Properties." *Journal of the American Chemical Society* 131 (9): 3152-3153.

Harrison, Roy M., Bert Brunekreef, Menno Keuken, Denier van der Gon, Hugo, and Xavier Querol. 2014. "New Directions: Cleaning the Air: Will the European Commission's Clean Air Policy Package of December 2013 Deliver?" *Atmospheric Environment* 91: 172-174.

Hayes, FH, HB Bomberger, HM Burte, FH Froes, and L. Kaufman. 1984. "Advances in Titanium Extraction Metallurgy." *J.Met.:(United States)* 36 (6).

Henderson, Michael A. 2011. "A Surface Science Perspective on Photocatalysis." *Surface Science Reports* 66 (6–7): 185-297.

Hernández Enríquez, JM, R. García Alamilla, LA García Serrano, and YA Cueto Hernández. 2011. "Síntesis, Caracterización y Actividad Fotocatalítica De Óxido De Titanio Modificado Con Nitrógeno." *Boletín De La Sociedad Española De Cerámica y Vidrio* 50 (5): 245-252.

Hu, Shaozheng, Fayun Li, and Zhiping Fan. 2012. "Preparation of SiO₂-Coated TiO₂ Composite Materials with Enhanced Photocatalytic Activity Under UV Light." *Bulletin of Korean Chemical Society* 33 (6): 1895-1899.

Hübert, Thomas, Brita Unger, and Michael Bucker. 2010. "Sol-gel Derived TiO₂ Wood Composites." *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 53 (2): 384-389.

Hüsken, Götz, Martin Hunger, and HJH Brouwers. 2009. "Experimental Study of Photocatalytic Concrete Products for Air Purification." *Building and Environment* 44 (12): 2463-2474.

IAO, Daniel Heubach. 2007. "Innovation Durch Nanotechnologie in Der Umwelttechnik Als Schlüssel Zur Nachhaltigkeit." *Forschungsbericht FZKA-BWPLUS*.

Iguchi, Yumi, Hideaki Ichiura, Takuya Kitaoka, and Hiroo Tanaka. 2003. "Preparation and Characteristics of High Performance Paper Containing Titanium Dioxide Photocatalyst Supported on Inorganic Fiber Matrix." *Chemosphere* 53 (10): 1193-1199.

Iino, K., Masaaki Kitano, Masato Takeuchi, Matsuoka Matsuoka, and Masakazu Anpo. 2006. "Design and Development of Second-Generation Titanium Oxide Photocatalyst Materials Operating Under Visible Light Irradiation by Applying Advanced Ion-Engineering Techniques." *Current Applied Physics* 6 (6): 982-986.

Ikeno, Susumu, Tokimasa Kawabata, Hiroaki Hayashi, Kenji Matsuda, Seiichi Rengakuji, Toshiaki Suzuki, Yuji Hatano, and Katsuyoshi Tanaka. 2002. "Fabrication of Photocatalytic TiO₂ Films on Pure Aluminum Plates." *Materials Transactions* 43 (5): 939-945.

Izumi, Ikuichiro, Wendell W. Dunn, Keith O. Wilbourn, Fu-Ren F. Fan, and Allen J. Bard. 1980. "Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Hydrocarbons on Platinized Titanium Dioxide Powders." *The Journal of Physical Chemistry* 84 (24): 3207-3210.

Jiao, Shuqiang and HM Zhu. 2006. "Novel Metallurgical Process for Titanium Production." *J.Mater.Res* 21 (9): 2173.

Jo, Wan-Kuen. 2014. "Coupling of Graphene Oxide into Titania for Purification of Gaseous Toluene Under Different Operational Conditions." *Vacuum* 99: 22-25.

Jönsson, B. and S. Hogmark. 1984. "Hardness Measurements of Thin Films." *Thin Solid Films* 114 (3): 257-269.

Kaegi, R., A. Ulrich, B. Sinnet, R. Vonbank, A. Wichser, S. Zuleeg, H. Simmler, S. Brunner, H. Vonmont, and M. Burkhardt. 2008. "Synthetic TiO₂ Nanoparticle Emission from Exterior Facades into the Aquatic Environment." *Environmental Pollution* 156 (2): 233-239.

Kajitvichyanukul, Puangrat, Jirapat Ananpattarachai, and Siriwan Pongpom. 2005. "Sol-gel Preparation and Properties Study of TiO₂ Thin Film for Photocatalytic Reduction of Chromium (VI) in Photocatalysis Process." *Science and Technology of Advanced Materials* 6 (3): 352-358.

Kaneko, Michio, Kiyonori Tokuno, Kazuo Yamagishi, Takao Wada, and Tsuyoshi Hasegawa. 2017. "Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide Powder Fabricated from an Anodized Titanium Sheet Under Ultra-Violet and Visible Light Irradiation." *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology* 7 (01): 13.

Kay, A. and M. Grätzel. 1996. "Low Cost Photovoltaic Modules Based on Dye Sensitized Nanocrystalline Titanium Dioxide and Carbon Powder." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 44 (1): 99-117.

Kitano, Masaaki, Masaya Matsuoka, Michio Ueshima, and Masakazu Anpo. 2007. "Recent Developments in Titanium Oxide-Based Photocatalysts." *Applied Catalysis A: General* 325 (1): 1-14.

Klooster, Thorsten. 2005. "Funktionelle Oberflächen Im Bauwesen." *Forum der Forschung* 18/2005. BTU Cottbus, Eigenverlag, ISSN-Nr.:0947-6989: 103-106.

Konca, Piotr, Aleksandra Kubacka, and Dariusz Gawin. 2014. "Effect of Titanium Dioxide on the Self-Cleaning Properties of Paints for Etics."

Kroll, Wilhelm. 1940. "The Production of Ductile Titanium." *Transactions of the Electrochemical Society* 78 (1): 35-47.

Künzel, Ing Hartwig M. 2010. "Außendämmung Bei Bestandsbauten—Schäden, Ursachen, Instandsetzungen." *Schäden Beim Energieeffizienten Bauen* 45: 37-45.

Langlade, C., AB Vannes, JM Krafft, and JR Martin. 1998. "Surface Modification and Tribological Behaviour of Titanium and Titanium Alloys After YAG-Laser Treatments." *Surface and Coatings Technology* 100: 383-387.

Lee, Meng-Lun, Chung-Yi Su, Yu-Hung Lin, Shih-Chieh Liao, Jin-Ming Chen, Tsong-Pyng Perng, Jien-Wei Yeh, and Han C. Shih. 2013. "Atomic Layer Deposition of TiO_2 on Negative Electrode for Lithium Ion Batteries." *Journal of Power Sources* 244 (0): 410-416.

Li, Jian, Haipeng Yu, Qingfeng Sun, Yixing Liu, Yongzhi Cui, and Yun Lu. 2010. "Growth of TiO_2 Coating on Wood Surface using Controlled Hydrothermal Method at Low Temperatures." *Applied Surface Science* 256 (16): 5046-5050

Lin, Jianliang, Bo Wang, William D. Sproul, Yixiang Ou, and Isaac Dahan. 2013. "Anatase and Rutile TiO_2 Films Deposited by Arc-Free Deep Oscillation Magnetron Sputtering." *Journal of Physics D: Applied Physics* 46 (8): 084008.

Lincks, J., BD Boyan, CR Blanchard, CH Lohmann, Y. Liu, DL Cochran, DD Dean, and Z. Schwartz. 1998. "Response of MG63 Osteoblast-Like Cells to Titanium and Titanium Alloy is Dependent on Surface Roughness and Composition." *Biomaterials* 19 (23): 2219-2232.

Liu, Yan, Kangsheng Mu, Yanzong Zhang, Lilin Wang, Gang Yang, Fei Shen, Shihuai Deng, Xiaohong Zhang, and Shirong Zhang. 2016. "Facile Synthesis of a Narrow-Gap Titanium Dioxide anatase/rutile Nanofiber Film on Titanium Foil with High Photocatalytic Activity Under Sunlight." *International Journal of Hydrogen Energy*. 41 (24): 10327-10334.

Lu, Haiqiang, Binbin Zhao, Ruili Pan, Jianfeng Yao, Jianhao Qiu, Li Luo, and Yacong Liu. 2014. "Safe and Facile Hydrogenation of Commercial Degussa P25 at Room Temperature with Enhanced Photocatalytic Activity." *RSC Advances* 4 (3): 1128-1132.

Lütjering, Gerd and James C. Williams. 2003. "Titanium (Engineering Materials and Processes)." *Springer, Manchester, UK*: 1-356.

Luttrell, Tim, Sandamali Halpegamage, Junguang Tao, Alan Kramer, Eli Sutter, and Matthias Batzill. 2014. "Why is Anatase a Better Photocatalyst than Rutile?- Model Studies on Epitaxial TiO_2 Films." *Scientific Reports* 4 (4043).

Macyk, Wojciech, Konrad Szaciłowski, Grażyna Stochel, Marta Buchalska, Joanna Kuncewicz, and Przemysław Łabuz. 2010. "Titanium (IV) Complexes as Direct TiO₂ Photosensitizers." *Coordination Chemistry Reviews* 254 (21): 2687-2701.

Malato, Sixto, P. Fernández-Ibáñez, MI Maldonado, J. Blanco, and W. Gernjak. 2009. "Decontamination and Disinfection of Water by Solar Photocatalysis: Recent Overview and Trends." *Catalysis Today* 147 (1): 1-59.

Mani, Jayasankar, Hazem Sakeek, Salah Habouti, Matthias Dietze, and Mohammed Es-Souni. 2012. "Macro–meso-Porous TiO₂, ZnO and ZnO–TiO₂-Composite Thick Films. Properties and Application to Photocatalysis." *Catalysis Science & Technology* 2 (2): 379-385.

Mardare, Diana, Felicia Iacomi, and D. Luca. 2007. "Substrate and Fe-Doping Effects on the Hydrophilic Properties of TiO₂ Thin Films." *Thin Solid Films* 515 (16): 6474-6478.

Marolt, Tina, Andrijana Sever Škapin, Janez Bernard, Petra Živec, and Miran Gaberšček. 2011. "Photocatalytic Activity of Anatase-Containing Facade Coatings." *Surface and Coatings Technology* 206 (6): 1355-1361.

Matsumoto, Y., M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, and H. Koinuma. 2001. "Room-Temperature Ferromagnetism in Transparent Transition Metal-Doped Titanium Dioxide." *Science* 291 (5505): 854-856.

Medina-Valtierra, Jorge, Manuel Sánchez-Cárdenas, Claudio Frausto-Reyes, and Sergio Calixto. 2006. "Formation of Smooth and Rough TiO₂ Thin Films on Fiberglass by Sol-Gel Method." *J.Mex.Chem.Soc* 50 (1): 8-13.

Middlemas, Scott, Z. Zak Fang, and Peng Fan. 2015. "Life Cycle Assessment Comparison of Emerging and Traditional Titanium Dioxide Manufacturing Processes." *Journal of Cleaner Production* 89: 137-147.

Millán, J. Jiménez, M. Poyato, and JF Fernández. 1994. "Sistema de Precisión para Colado en Cinta de Materiales Cerámicos Avanzados." *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 33 (1): 49-52.

Miller, Lawrence W., M. Isabel Tejedor-Tejedor, and Marc A. Anderson. 1999. "Titanium Dioxide-Coated Silica Waveguides for the Photocatalytic Oxidation of Formic Acid in Water." *Environmental Science & Technology* 33 (12): 2070-2075.

Miyafuji, H. and S. Saka. 1997. "Fire-Resisting Properties in several TiO₂ Wood-Inorganic Composites and their Topochemistry." *Wood Science and Technology* 31 (6): 449-455.

Mo, Jinhan, Yinping Zhang, Qiujian Xu, Jennifer Joaquin Lamson, and Rongyi Zhao. 2009. "Photocatalytic Purification of Volatile Organic Compounds in Indoor Air: A Literature Review." *Atmospheric Environment* 43 (14): 2229-2246.

Mogilevsky, Gregory, Qiang Chen, Alfred Kleinhammes, and Yue Wu. 2008. "The Structure of Multilayered Titania Nanotubes Based on Delaminated Anatase." *Chemical Physics Letters* 460 (4): 517-520.

Mohandas, KS and DJ Fray. 2004. "FFC Cambridge Process and Removal of Oxygen from Metal-Oxygen Systems by Molten Salt Electrolysis: An Overview." *Transactions of the Indian Institute of Metals* 57 (6): 579-592.

Mohanty, J., PC Rath, RK Paramguru, and VN Misra. 2006. "Titanium Production Technology Scenario- an Overview." *Transactions of the Indian Institute of Metals* 59 (1): 1-15.

Monge, Maria Eugenia, Christian George, Barbara D'Anna, Jean-François Doussin, Adla Jammoul, Junnan Wang, Grégory Eyglunent, Geraldine Solignac, Veronique Daele, and Abdelwahid Mellouki. 2010. "Ozone Formation from Illuminated Titanium Dioxide Surfaces." *Journal of the American Chemical Society* 132 (24): 8234-8235.

Moon, Sang-Chul, Hiroaki Mametsuka, Soichi Tabata, and Eiji Suzuki. 2000. "Photocatalytic Production of Hydrogen from Water using TiO_2 and B/TiO_2 ." *Catalysis Today* 58 (2): 125-132.

Mor, Gopal K., Oomman K. Varghese, Maggie Paulose, and Craig A. Grimes. 2005. "Transparent Highly Ordered TiO_2 Nanotube Arrays Via Anodization of Titanium Thin Films." *Advanced Functional Materials* 15 (8): 1291-1296.

Morozova, M., P. Kluson, J. Krysa, M. Vesely, P. Dzik, and O. Solcova. 2012. "Electrochemical Properties of TiO_2 Electrode Prepared by various Methods." *Procedia Engineering* 42: 573-580.

Moxson, Vladimir S., Oleg N. Senkov, and FH Froes. 1998. "Production and Applications of Low Cost Titanium Powder Products." *International Journal of Powder Metallurgy* 34 (5): 45-53.

Muñoz Guerra, S. 1991. "Microscopía Electrónica de Transmisión y Difracción de Electrones de Polímeros." *Butlletí de les Societats Catalanes de Física, Química, Matemàtiques i Tecnologia*: 161-173.

Nagarajan, S. and N. Rajendran. 2009. "Surface Characterisation and Electrochemical Behaviour of Porous Titanium Dioxide Coated 316L Stainless Steel for Orthopaedic Applications." *Applied Surface Science* 255 (7): 3927-3932.

Narushima, Takayuki, Shota Sado, Natsumi Kondo, Kyosuke Ueda, Mitsuko Kawano, and Kouetsu Ogasawara. 2015. "Evaluation of Photocatalytic Activity of the TiO_2 Layer Formed on Ti by Thermal Oxidation." *In Interface Oral Health Science 2014*, 65-78: Springer.

Nishikiori, Hiromasa, Masato Takei, Kyoichi Oki, Syouta Takano, Nobuaki Tanaka, and Tsuneo Fujii. 2012. "Photocatalytic Activity of Titania Layer Prepared by Oxidizing Titanium Compounds on Titanium Plate Surface." *Applied Catalysis B: Environmental* 127: 227-233.

Noguchi, Tetsuro, Akira Fujishima, Phillip Sawunyama, and Kazuhito Hashimoto. 1998. "Photocatalytic Degradation of Gaseous Formaldehyde using TiO₂ Film." *Environmental Science & Technology* 32 (23): 3831-3833.

Norgate, TE, S. Jahanshahi, and WJ Rankin. 2007. "Assessing the Environmental Impact of Metal Production Processes." *Journal of Cleaner Production* 15 (8): 838-848.

Ochoa, Yasser, Yamileth Ortégón, and Jorge Enrique Rodríguez Páez. 2013. "Síntesis De TiO₂, Fase Anatasa, Por El Método Solgel: Estudio Del Efecto De La Presencia De AcacH En El Sistema." *Revista Facultad De Ingeniería* (52): 29-40.

Ohtani, Bunsho, OO Prieto-Mahaney, D. Li, and R. Abe. 2010. "What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline Composition Analysis, Reconstruction from Isolated Pure Particles and Photocatalytic Activity Test." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 216 (2-3): 179-182.

Ohtsuka, T., M. Masuda, and N. Sato. 1985. "Ellipsometric Study of Anodic Oxide Films on Titanium in Hydrochloric Acid, Sulfuric Acid, and Phosphate Solution." *Journal of the Electrochemical Society* 132 (4): 787-792.

Okabe, TH, M. Nakamura, T. Oishi, and K. Ono. 1993. "Electrochemical Deoxidation of Titanium." *Metallurgical Transactions B* 24 (3): 449-455.

Okabe, TH and TETSUYA Uda. 2002. "Reduction Process of Titanium Oxide using Molten Salt." *Titanium Japan* 50 (4): 325-330.

Okabe, Toru H., Takashi Oda, and Yoshitaka Mitsuda. 2004. "Titanium Powder Production by Preform Reduction Process (PRP)." *Journal of Alloys and Compounds* 364 (1): 156-163.

Okabe, Toru H. and Yoshio Waseda. 1997. "Producing Titanium through an Electronically Mediated Reaction." *Jom* 49 (6): 28-32.

Oki, T. and H. Inoue. 1967. "Reduction of Titanium Dioxide by Calcium in Hot Cathode Spot. " *Memoirs of the Faculty of Engineering, Nagoya University* 19: 164-166.

Ono, Katsutoshi and Ryosuke O. Suzuki. 2002. "A New Concept for Producing Ti Sponge: Calciothermic Reduction." *Jom* 54 (2): 59-61.

Ortiz, Oscar, Francesc Castells, and Guido Sonnemann. 2009. "Sustainability in the Construction Industry: A Review of Recent Developments Based on LCA." *Construction and Building Materials* 23 (1): 28-39.

Pacheco-Torgal, F. and Said Jalali. 2011. "Nanotechnology: Advantages and Drawbacks in the Field of Construction and Building Materials." *Construction and Building Materials* 25 (2): 582-590.

Pan, Long, Chun Ming Wang, Yun Gui Chen, and Su Fen Xiao. 2015. "Recovery of Ti-6Al-4V Alloy Scrap by Hydrogenation and Hydride Sintering." *Trans Tech Publ* 1061: 492-496.

Park, Il, Takashi Abiko, and Toru H. Okabe. 2005. "Production of Titanium Powder Directly from TiO_2 in CaCl_2 through an Electronically Mediated Reaction (EMR)." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 66 (2): 410-413.

Paschoalino, Matheus P., John Kiwi, and Wilson F. Jardim. 2006. "Gas-Phase Photocatalytic Decontamination using Polymer Supported TiO_2 ." *Applied Catalysis B: Environmental* 68 (1): 68-73.

Pavas, Edison Gil. 2002. "Fotocatálisis: Una Alternativa Viable para la Eliminación de Compuestos Orgánicos." *Revista Universidad EAFIT* 38 (127): 59-64.

Pavas, Edison Gil. 2005. "Oxidación Fotocatalítica de Aguas Residuales de la Industria de Lavandería utilizando TiO_2 como Catalizador y Luz UV." *Ingeniería y Ciencia* 1 (2).

Paz, Yaron. 2010. "Application of TiO_2 Photocatalysis for Air Treatment: Patents' Overview." *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (3): 448-460.

Pei, Dan-Ni, Li Gong, Ai-Yong Zhang, Xing Zhang, Jie-Jie Chen, Yang Mu, and Han-Qing Yu. 2015. "Defective Titanium Dioxide Single Crystals Exposed by High-Energy {001} Facets for Efficient Oxygen Reduction." *Nature Communications* 6.

Peláez Abellán, E., M. Valdés Pedroso, C. Núñez Valdés, L. Rocha Sousa, V. Utuni, and AC Guastaldi. 2006. "Preparación de TiO_2 en Polvo mediante Oxidación Anódica." *Revista CENIC Ciencias Químicas* 37 (6): 163-167.

Perego, Carlo, Angela Carati, Patrizia Ingallina, Maria Angela Mantegazza, and Giuseppe Bellussi. 2001. "Production of Titanium Containing Molecular Sieves and their Application in Catalysis." *Applied Catalysis A: General* 221 (1): 63-72.

Pérez del Pino, A., JM Fernández-Pradas, P. Serra, and JL Morenza. 2004. "Coloring of Titanium through Laser Oxidation: Comparative Study with Anodizing." *Surface and Coatings Technology* 187 (1): 106-112.

Pérez del Pino, A., P. Serra, and JL Morenza. 2002. "Coloring of Titanium by Pulsed Laser Processing in Air." *Thin Solid Films* 415 (1): 201-205.

Pérez del Pino, A., P. Serra, and JL Morenza. 2002. "Oxidation of Titanium through Nd: YAG Laser Irradiation." *Applied Surface Science* 197: 887-890.

Permpoon, Siriwan, Grégory Berthomé, Bernard Baroux, Jean Charles Joud, and Michel Langlet. 2006. "Natural Superhydrophilicity of sol–gel Derived SiO_2 – TiO_2 Composite Films." *Journal of Materials Science* 41 (22): 7650-7662.

Pinho, Luís, Farid Elhaddad, Dario S. Facio, and Maria J. Mosquera. 2013. "A Novel TiO_2 – SiO_2 Nanocomposite Converts a very Friable Stone into a Self-Cleaning Building Material." *Applied Surface Science* 275: 389-396.

Putzig, Donald E. and Jillian R. Moncarz. 2004. "Titanium Compounds, Organic." *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.

Ranjitha, A., N. Muthukumarasamy, M. Thambidurai, R. Balasundaraprabhu, and S. Agilan. 2013. "Effect of Annealing Temperature on Nanocrystalline TiO_2

Thin Films Prepared by sol–gel Dip Coating Method." *Optik-International Journal for Light and Electron Optics* 124 (23): 6201-6204.

Rayón, E., V. Bonache, MD Salvador, E. Bannier, E. Sánchez, Alain Denoirjean, and Hélène Ageorges. 2012. "Nanoindentation Study of the Mechanical and Damage Behaviour of Suspension Plasma Sprayed TiO₂ Coatings." *Surface and Coatings Technology* 206 (10): 2655-2660.

Ren, Dasen, Xiaoli Cui, Jie Shen, Qun Zhang, Xiliang Yang, Zhuangjian Zhang, and Lu Ming. 2004. "Study on the Superhydrophilicity of the SiO₂-TiO₂ Thin Films Prepared by Sol-Gel Method at Room Temperature." *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 29 (3): 131-136.

Rodríguez, D. 2011. "Pinturas Solares y otros Nanomateriales para la Construcción."

Rodríguez, D. and P. Sevilla. 2010. "Anodización del Titanio para la Mejora ante la Degradación Química de Material Quirúrgico." *Materiales* 212: 212.

Roekens, Edward J. and RenéE Van Grieken. 1983. "Effects of Titanium Dioxide Industry Waste Dumping on Sea Water Chemistry." *Water Research* 17 (10): 1385-1392.

Rojas, J. Amir Arroyave, L. Fernando Garcés Giraldo, and Andrés Felipe Cruz Castellanos. 2007. "Fotodegradación de las Aguas Residuales con Pesticida Mertect en la Industria Bananera empleando Fotocatálisis con Dióxido de Titanio y Lámpara de Luz Ultravioleta." *Revista Lasallista de Investigación* 4 (1).

Sakthivel, Shanmugasundaram and Horst Kisch. 2003. "Daylight Photocatalysis by Carbon-modified Titanium Dioxide." *Angewandte Chemie International Edition* 42 (40): 4908-4911.

Schneider, M., U. Langklotz, and A. Michaelis. 2011. "Thickness Determination of Thin Anodic Titanium Oxide films—a Comparison between Coulometry and Reflectometry." *Surface and Interface Analysis* 43 (12): 1471-1479.

Serra, Juan. 2013. "The Versatility of Color in Contemporary Architecture." *Color Research & Application* 38 (5): 344-355.

Shen, Yan Fang, Wan Song, Xin Yu Cui, and Tian Ying Xiong. 2015. "A Brief Review on TiO₂ Coating Deposited by Cold Spraying." *Materials Science Forum* 804: 111-114

Sheng, J., J. Karasawa, and T. Fukami. 1997. "Thickness Dependence of Photocatalytic Activity of Anatase Film by Magnetron Sputtering." *Journal of Materials Science Letters* 16 (21): 1709-1711.

Shi, Hongbo, Ruth Magaye, Vincent Castranova, and Jinshun Zhao. 2013. "Titanium Dioxide Nanoparticles: A Review of Current Toxicological Data." *Part Fibre Toxicol* 10 (1): 15.

Singh, Jaspal, Saif A. Khan, J. Shah, RK Kotnala, and Satyabrata Mohapatra. 2017. "Nanostructured TiO₂ Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering for Photocatalytic Applications." *Applied Surface Science* 422: 953-961.

Smits, Marianne, Tom Tytgat, Bart Craeye, Nathalie Costarramone, Sylvie Lacombe, and Silvia Lenaerts. 2013. "Photocatalytic Degradation of Soot Deposition: Self-Cleaning Effect on Titanium Dioxide Coated Cementitious Materials." *Chemical Engineering Journal* 222: 411-418.

Speder, Jozsef, Alessandro Zana, Ioannis Spanos, Jacob JK Kirkensgaard, Kell Mortensen, Marianne Hanzlik, and Matthias Arenz. 2014. "Comparative Degradation Study of Carbon Supported Proton Exchange Membrane Fuel Cell electrocatalysts—the Influence of the Platinum to Carbon Ratio on the Degradation Rate." *Journal of Power Sources* 261: 14-22.

Sul, Young-Taeg, Carina B. Johansson, Yongsoo Jeong, and Tomas Albrektsson. 2001. "The Electrochemical Oxide Growth Behaviour on Titanium in Acid and Alkaline Electrolytes." *Medical Engineering & Physics* 23 (5): 329-346.

Sun, Qingfeng, Yun Lu, and Yixing Liu. 2011. "Growth of Hydrophobic TiO₂ on Wood Surface using a Hydrothermal Method." *Journal of Materials Science* 46 (24): 7706-7712.

Sunada, Kayano, Yoshihiko Kikuchi, Kazuhito Hashimoto, and Akira Fujishima. 1998. "Bactericidal and Detoxification Effects of TiO₂ Thin Film Photocatalysts." *Environmental Science & Technology* 32 (5): 726-728.

Tacikowski, Michał, Marek Betiuk, Konrad Cymerman, Marcin Pisarek, Irena Pokorska, and Tadeusz Wierzchoń. 2014. "High Performance Corrosion and Wear Resistant Composite Titanium Nitride Layers Produced on the AZ91D Magnesium Alloy by a Hybrid Method." *Journal of Magnesium and Alloys* 2 (3): 265-273.

Takeda, Osamu and Toru H. Okabe. 2006. "High-Speed Titanium Production by Magnesiothermic Reduction of Titanium Trichloride." *Materials Transactions* 47 (4): 1145.

Taninouchi, Yu-ki, Yuki Hamanaka, and Toru H. Okabe. 2015. "Reaction-Mediator-Based Chlorination for the Recycling of Titanium Metal Scrap Utilizing Chloride Waste." *Materials Transactions* 56 (1): 1-9.

Torrell, M., L. Cunha, MI Vasilevskiy, E. Alves, NP Barradas, A. Cavaleiro, and F. Vaz. "Nanocomposite Thin Films Resulting from Au Nanoclusters Dispersed in a Titanium Oxide Dielectric Matrix: The Surface Plasmon Resonance Effect."

Triviño Vázquez, F. 1989. "Estudio por Difracción de Rayos X de Alitas y la Influencia del Templado en la Estructura y en el Sistema Cristalino." *Materiales De Construcción* 39 (216): 23-28.

Tuesta, Erika G. and Abel Gutarra. 2004. "Aplicaciones Electrocrómicas y Fotocatalíticas Del Dióxido De Titanio." *Revciuni* 8 (2): 32.

Umebayashi, T., T. Yamaki, H. Itoh, and K. Asai. 2002. "Band Gap Narrowing of Titanium Dioxide by Sulfur Doping." *Applied Physics Letters* 81 (3): 454-456.

Valenti, J., J. Guash, P. Sevilla, and FJ Gil. 2004. "Anodización del Titanio para la Mejora ante la Degradación Química de Material Quirúrgico." *Biomecánica* 12 (1): 24-30

Vamathevan, Veronica, Rose Amal, Donia Beydoun, Gary Low, and Stephen McEvoy. 2002. "Photocatalytic Oxidation of Organics in Water using Pure and Silver-Modified Titanium Dioxide Particles." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 148 (1): 233-245.

Van Chu, Tran, Pham Van Chuong, and Vu Manh Tuong. 2014. "Wettability of Wood Pressure-Treated with TiO₂ Gel Under Hydrothermal Conditions." *Bioresources* 9 (2): 2396-2404.

Vera, ML and J. Nuñez. 2008. "Oxidación Térmica de la Aleación Ti-6Al-4V en Atmósfera de Aire y de Oxígeno Electrolítico. Primeros Avances." *SAM 2^{do} Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales*.

Wang, Rong, Kazuhito Hashimoto, Akira Fujishima, Makoto Chikuni, Eiichi Kojima, Atsushi Kitamura, Mitsuhide Shimohigoshi, and Toshiya Watanabe. 1998. "Photogeneration of Highly Amphiphilic TiO₂ Surfaces." *Advanced Materials* 10 (2): 135-138.

Wang, Shaobin, HM Ang, and Moses O. Tade. 2007. "Volatile Organic Compounds in Indoor Environment and Photocatalytic Oxidation: State of the Art." *Environment International* 33 (5): 694-705.

Wang, Xiaoqing, Junliang Liu, and Yubo Chai. 2012. "Thermal, Mechanical, and Moisture Absorption Properties of Wood-TiO₂ Composites Prepared by a Sol-Gel Process." *Bioresources* 7 (1): 0893-0901.

Warheit, D. B., T. R. Webb, C. M. Sayes, V. L. Colvin, and K. L. Reed. 2006. "Pulmonary Instillation Studies with Nanoscale TiO₂ Rods and Dots in Rats: Toxicity is Not Dependent upon Particle Size and Surface Area." *Toxicological Sciences: An Official Journal of the Society of Toxicology* 91 (1): 227-236.

Watanabe, T., A. Nakajima, R. Wang, M. Minabe, S. Koizumi, A. Fujishima, and K. Hashimoto. 1999. "Photocatalytic Activity and Photoinduced Hydrophilicity of Titanium Dioxide Coated Glass." *Thin Solid Films* 351 (1): 260-263.

Won, CW, HH Nersisyan, and HI Won. 2010. "Titanium Powder Prepared by a Rapid Exothermic Reaction." *Chemical Engineering Journal* 157 (1): 270-275.

Wu, Peng, Bo Xia, Josua Pienaar, and Xianbo Zhao. 2014. "The Past, Present and Future of Carbon Labelling for Construction materials—a Review." *Building and Environment* 77: 160-168.

Wurm, JG, Lucien Gravel, and Roger JA Potvin. 1957. "The Mechanism of Titanium Production by Electrolysis of Fused Halide Baths Containing Titanium Salts." *Journal of the Electrochemical Society* 104 (5): 301-308.

Xu, Jinkai, Linshuai Zhang, Huadong Yu, Jun Lou, Zhanjiang Yu, and Kui Xia. 2014. "Discharge Coloring Technology for Titanium Alloy Surface by using WEDM-HS." *IEEE International Conference on Mechatronics and Automation* 850-855.

Yamanaka, Kenta, Wataru Saito, Manami Mori, Hiroaki Matsumoto, and Akihiko Chiba. 2015. "Preparation of Weak-Textured Commercially Pure Titanium by Electron Beam Melting." *Additive Manufacturing* 8: 105-109.

Yu, Jiaguo, C. Yu Jimmy, and Xiujian Zhao. 2002. "The Effect of SiO₂ Addition on the Grain Size and Photocatalytic Activity of TiO₂ Thin Films." *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 24 (2): 95-103.

Yu, Jimmy C., Wingkei Ho, Jun Lin, Hoyin Yip, and Po Keung Wong. 2003. "Photocatalytic Activity, Antibacterial Effect, and Photoinduced Hydrophilicity of TiO₂ Films Coated on a Stainless Steel Substrate." *Environmental Science & Technology* 37 (10): 2296-2301.

Yu, QL and HJH Brouwers. 2013. "Design of a Novel Photocatalytic Gypsum Plaster: With the Indoor Air Purification Property." *Advanced Materials Research* 651: 751-756.

Zabalza Bribián, Ignacio, Antonio Valero Capilla, and Alfonso Aranda Usón. 2011. "Life Cycle Assessment of Building Materials: Comparative Analysis of Energy and Environmental Impacts and Evaluation of the Eco-Efficiency Improvement Potential." *Building and Environment* 46 (5): 1133-1140.

Zhang, Dongen, Jinbo Wu, Bingpu Zhou, Yaying Hong, Shunbo Li, and Weijia Wen. 2013. "Efficient Photocatalytic Activity with Carbon-Doped SiO₂ Nanoparticles." *Nanoscale* 5 (13): 6167-6172.

Zhang, Hengzhong and Jillian F. Banfield. 2000. "Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂." *The Journal of Physical Chemistry B* 104 (15): 3481-3487.

Zhang, Wensheng, Zhaowu Zhu, and Chu Yong Cheng. 2011. "A Literature Review of Titanium Metallurgical Processes." *Hydrometallurgy* 108 (3): 177-188.

Zhang, Yingming, Lian Zhou, Jun Sun, Mingchen Han, Reiter Georg, Flinspach Jochen, Jianchao Yang, and Yongqing Zhao. 2008. "An Investigation on Electron Beam Cold Hearth Melting of Ti64 Alloy." *Rare Metal Materials and Engineering* 37 (11): 1973-1977.

Zhang, Yin-ping, Rui Yang, Qiu-jian Xu, and Jin-han Mo. 2007. "Characteristics of Photocatalytic Oxidation of Toluene, Benzene, and their Mixture." *Journal of the Air & Waste Management Association* 57 (1): 94-101.

Zhao, Juan and Xudong Yang. 2003. "Photocatalytic Oxidation for Indoor Air Purification: A Literature Review." *Building and Environment* 38 (5): 645-654.

Zhao, Jianling, Xiaohui Wang, Renzheng Chen, and Longtu Li. 2005. "Fabrication of Titanium Oxide Nanotube Arrays by Anodic Oxidation." *Solid State Communications* 134 (10): 705-710.

Zheng, Haiyan and Toru H. Okabe. 2007. "A Novel Recycling Process of Titanium Metal Scraps by using Chloride Wastes." *Innovations in Titanium Technology*: 147-156.

Zheng, Haiyan and Toru H. Okabe. 2008. "Recovery of Titanium Metal Scrap by Utilizing Chloride Wastes." *Journal of Alloys and Compounds* 461 (1): 459-466.

Zheng, Rongbo, Mandla A. Tshabalala, Qingyu Li, and Hongyan Wang. 2015. "Construction of Hydrophobic Wood Surfaces by Room Temperature Deposition of Rutile (TiO₂) Nanostructures." *Applied Surface Science* 328: 453-458.

Sitios de Internet

Adaptacolor Powder coatings. [En Línea]: <https://www.adaptacolor.com/wes/especiales.php>. 24/12/2014

AIF Hoja de ruta. Asociación Ibérica de Fotocatalisis. [En Línea]: www.fotocatalisis.org. 23/09/2011

Air quality in Europe — 2012 report. The European Environment Agency (EEA). [En Línea]: <http://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2012>. 09/04/2014

Air quality in Europe — 2013 report. The European Environment Agency (EEA). [En Línea]: <http://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2013>. 06/05/2014

Air quality in Europe — 2014 report. The European Environment Agency (EEA). [En Línea]: <http://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2014>. 24/12/2014

Air quality in Europe — 2017 report. The European Environment Agency (EEA). [En Línea]: <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2017>. 20/09/2018

Architecturaltitanium. 2013 [En Línea]: <http://www.architecturaltitanium.com/>. 13/01/2015

Behra, Renata. 2010. Oekoskop. Die Fachzeitschrift der Ärztinnen und Ärzte für Umweltschutz. NR. 3/10. Chemikalien, Nanopartikel & Co. Synthetische Nanopartikel und ihre Wirkung auf die Umwelt. [En Línea]: <http://www.aefu.ch/oekoskop/>. 14/09/2012

Blog Huesca Medioambiental. [En Línea]: www.huescamedioambiental.com. 14/03/2013

Caracterización de la fase de gas contaminado en contacto con materiales fabricados por ICOPAL. 2010. Centre National de la recherche scientifique/ICARE. [En Línea]: <http://www.fotocatalisis.org>. 02/04/2014

Diccionario de la Real Academia Española. [En línea]: <http://www.rae.es/>. 22/03/2014

Dietz, Steve. 2014. Analyzing Metals. [En Línea]: <http://acceleratingscience.com/metals/titanium-this-lightweight-does-some-heavy-lifting-in-the-metals-industry/>. 11/06/2014

Difracción de electrones en una red policristalina (Hojas de física, LD Didactic GmbH, Leyboldstrasse 1, D-50354 Huerth/ Alemania). [En Línea]: <http://fisicaexpdemostrativos.uniandes.edu.co/PDF/Difraccion%20de%20electrones%20en%20una%20red%20policristalina.pdf>. 30/04/2014

EDIFICANDO UNA TESIS. Grupo de Doctorandas de la ETSEM. [En Línea]: <https://edificandounatesis.wordpress.com/>. 23/11/2016

Eisenbarth, Eva Maria. 2013. Erfolgreiche Forschung an der Fachhochschule Südwestfalen zum Einfluss nanostrukturierter Titan Dioxid-Schichten auf die Biokompatibilität. [En Línea]: <http://www.gesundheitswirtschaft-nrw.de/medizintechnikvernetzung-und-transparenznrw/infos-technologie/technologie-nanooberflaechen-swf.html>. 10/05/2014

Estrategia Española de calidad del aire. Ministerio de medio ambiente. 2012. Secretaria general para la prevención de la contaminación y del cambio

climático. [En Línea]: http://www.magrama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/planes-y-estrategias/0904712280071242_tcm7-1785.pdf. 09/04/2014

European Commission. 2018. Construction and Demolition Waste (CDW). [En línea]: http://ec.europa.eu/environment/waste/construction_demolition.htm. 24/09/2018

Faraldos, Marisol y otros. 2012. Guía Práctica de la Fotocatálisis Aplicada a Infraestructuras Urbanas. [En línea]: Asociación Ibérica de Fotocatálisis. http://www.eptisa.com/descargas/articulos/conama2012_guia_practica.pdf. 22/12/2014

Fichas Internacionales de Seguridad Química: Dióxido de titanio. INSHT. Ministerio de empleo y seguridad social. Gobierno de España. [En Línea]: <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/301a400/nspn0338.pdf>. 08/01/2014

FYM Italcementi Group [En línea]: <http://www.fym.es/ES/FYM/>. 03/02/2015

Galicia, Maria et al. 2012. Celdas solares de dióxido de titanio nanoestructurado como alternativa para la generación fotovoltaica en el Perú. XIX Simposio Peruano de Energía Solar y del Ambiente (XIX- SPES). [En Línea]: <http://www.perusolar.org/wp-content/uploads/2013/01/1.pdf>. 16/11/2013

Ministerio de Agricultura, alimentación y medio ambiente. [En línea]: http://www.magrama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/Informe_evaluaci%C3%B3n_calidad_aire_Espa%C3%B1a_2012_final_v2_tcm7-299046.pdf. 09/04/2014

Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation. Titanium Products. 2012-2014. [En Línea]: <http://www.nssmc.com/>. 31/12/2014

Organización “Ecologistas en acción” con la colaboración del Ministerio de Agricultura, alimentación y medio ambiente. [En línea]:

http://www.ecologistasenaccion.org/IMG/pdf/informe_calidad_aire_2013.pdf.

22/12/2014

Paredes Ramírez, Juan Luis. El uso de la anodización en materiales. 2010. Universidad autónoma metropolitana. Difusión. Casa del tiempo. [En Línea]: [http://www.uam.mx/difusion/casadeltiempo/28 iv feb 2010/casa del tiempo e IV num28 59 65.pdf](http://www.uam.mx/difusion/casadeltiempo/28_iv_feb_2010/casa_del_tiempo_e_IV_num28_59_65.pdf). 16/11/2013

Prats, Jaime.2012. El Gobierno penalizará los coches diésel por contaminar más. El país. [En Línea]: http://sociedad.elpais.com/sociedad/2012/03/14/actualidad/1331733842_266871.html. 14/03/2012

Prats, Jaime.2012. La contaminación 'engorda'.... El país. [En Línea]: http://sociedad.elpais.com/sociedad/2012/03/19/actualidad/1332182782_351238.html. 20/03/2012

Refworks. 2009. [En Línea]: <http://www.refworks.com>. 13.10.2012

RETURN Prozesskette Recycling von Titanspänen. [En Línea]: <http://return.ifw.uni-hannover.de/Projektinformationen.htm>. 12/06/2018

Schüco International KG. [En Línea]: <http://www.schueco.com/>. 20/05/2014

Sevillano, Elena G. 2013. Europa enferma por contaminación. El país. [En Línea]: http://sociedad.elpais.com/sociedad/2013/10/15/actualidad/1381867422_148340.html. 15/10/2013

Sevillano, Elena G. 2014. La contaminación mata a siete millones de personas al año, según la OMS. El país. [En Línea]: http://sociedad.elpais.com/sociedad/2014/03/25/actualidad/1395735959_473888.html. 25/03/2014

Spain air pollution fact sheet 2014. The European Environment Agency (EEA). [En Línea]: <http://www.eea.europa.eu/themes/air/air-pollution-country-fact-sheets-2014>. 15/10/2013

Tema 14. Microscopía electrónica. Ampliación de Química Inorgánica. Parte II: Técnicas estructurales, 5º curso, 2004/2005. [En Línea]: http://webdeptos.uma.es/qicm/doc_docencia/tema14_me.pdf. 04/12/2014

TitanShield®. [En Línea]: <http://www.titanshield.co.il>. 30/03/2014

U.S Environmental Protection Agency 2010-2014 Pollution Prevention P2 Program Strategy Plan. February 2010. EPA. [En Línea]: <https://www.epa.gov/sites/production/files/documents/p2strategicplan2010-14.pdf>. 19/01/2017

VCTRAC Digital. [En Línea]: <http://www.vctrac.es/>. 22/03/2014

Patentes, etc.

Akarsu, Murat, Ertugrul Arpac, and Helmut Schmidt. 2008. *Substrates Comprising a Photocatalytic TiO₂ Layer*.

Arenas, MA, A. Conde, Juan de Damborenea, Endzhe Matykina, Jaime Esteban, Enrique Gómez Barrena, Concepción Pérez-Jorge, and Ramón Pérez Tanoira. 2011. *Materiales de Titanio Anodizados con Flúor*.

González Morán, Irene, Fernández Martínez, Francisco and del Río Merino, Mercedes. 2017. *Procedimiento para obtener una chapa de titanio con actividad fotocatalítica*.

Henglein, Frank and Ulrich Schmidt. 2010. *SiO₂ Coated Pearlescent Pigments*.

Joseph, Adrian A. 1996. *Low Cost Titanium Production*.

Kendall, E. W. 1972. *Method and Electrolytes for Anodizing Titanium and its Alloys*.

Notari, Bruno, Giovanni Perego, and Marco Taramasso. 1983. *Preparation of Porous Crystalline Synthetic Material Comprised of Silicon and Titanium Oxides*.

Okusako, Kensen and Hiroyuki Ando. 2004. *Photocatalyst, Process for Producing the Same and Photocatalyst Coating Composition Comprising the Same*.

Onoda, Kinji and Teruki Takayasu. 2005. *Process for Producing Crystalline Titanium Oxide Coating Film through Electrolytic Anodizing*.

Rosenberger, Silvia; Olbers, Guido and Heinz, Dieter. 2007. *Infrared Reflecting Material*.

Smith, B. A. 1991. *Chromic Acid Anodization of Titanium*.

Stenman, David and Veronica Nedelchef. 2009. *Method to Produce a Photocatalytic Surface, Including Layers of SnO₂ and TiO₂*.

Tesis, Trabajos Fin de Máster, etc.

Aguilar Bazignan, Ana María Marcela. 2013. *Evaluación Técnico Ambiental del Dióxido de Titanio (TiO₂) en los Morteros de Cemento Chilenos*.

Albiter Escobar, Elim. 2009. *Reducción Fotocatalítica de la Benzofenona empleando Dióxido de Titanio*.

Almazán Cruzado, David. 2012. Conama: Congreso nacional del medio ambiente. *Medidas de Control de Eficiencia de Pavimientos Descontaminantes*.

Aslan, Aysegul Basak. 2014. *Evaluation of Test Methodologies and Self Cleaning Performances of TiO₂ Containing Construction Materials*.

Cabello Berdun, Santiago A. 2000. *Degradación Fotocatalítica de Fenol mediante TiO₂ Modificado con Metales de Transición y Sulfato*.

Dallmann, Silke. 2011. *Reinigung Superhydrophober Oberflächen*.

Dehn, Frank. 2002. *Reinigung von Betonoberflächen mittels Photokatalyse*.

Elias, Jana and Simon Viergutz. 2012. *Nanopartikel in der Heterogenen Katalyse*.

Fernández Ibáñez, Pilar, de las Nieves López, Francisco Javier, and Sixto Malato Rodríguez. 2004. *Propiedades Coloidales de Partículas de TiO₂: Aplicación al Tratamiento Fotocatalítico Solar de Aguas*. CIEMAT.

Gázquez González, Manuel Jesús. 2010. *Caracterización y Valorización de Residuos Generados en la Industria de Producción de Dióxido de Titanio*.

González Morán, Irene. 2011. *Estudio sobre la Viabilidad de la Introducción de Nuevos Materiales a Base de Titanio para la Construcción de Fachadas*.

Giner Clemente, Rafael. 2011. *Introducción del Titanio como Material Estructural en Edificación*.

Lázaro Navas, Sonia. 2014. *Fotodegradación de Contaminantes mediante Materiales Basados en Dióxidos de Titanio*.

Pérez del Pino, Ángel. 2003. *Coloración del Titanio Mediante el Tratamiento Superficial de Oxidación por Láser*.

Pérez, Iván Rodríguez. 2012. *Funcionalidades Avanzadas en un Aplacado de Fachada*.

Róbert, Kun. 2006. *Photocatalytic Properties of Layered Structures and Ultrathin Films Containing Reactive Nanoparticles*.

Rodríguez, Raquel Portela. 2008. *Eliminación Fotocatalítica de H₂S en Aire mediante TiO₂ Soportado sobre Sustratos Transparentes en el UV-A*. Universidad Santiago de Compostela.

Normativa

Directiva 2006/32/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 5 de abril de 2006, sobre la eficiencia del uso final de la energía y los servicios energéticos.

Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de mayo de 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa.

Directiva 2002/91/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2002, relativa a la eficiencia energética de los edificios.

ISO 10678:2010 Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) -- Determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylene blue.

ISO 7996:1985 Determinación de la masa de concentración de óxidos de nitrógeno en el aire ambiental: método de quimioluminiscencia.

EnEV 2009 - Energieeinsparverordnung für Gebäude. Verordnung über energiesparenden Wärmeschutz und energiesparende Anlagentechnik bei Gebäuden (Energieeinsparverordnung – EnEV 2009).

Ley 34/2007, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera.

Ley 38/1972, de 22 de diciembre, de protección del Ambiente Atmosférico.

Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire con valores de referencia de los contaminantes atmosféricos, actualizado con el Real Decreto 39/2017.

Real Decreto 314/2006, de 17 de marzo, por el que se aprueba el Código Técnico de la Edificación.

Real Decreto 235/2013, de 5 de abril, por el que se aprueba el procedimiento básico para la certificación de la eficiencia energética de los edificios.

UNE-EN ISO 6507-1:2005: Materiales metálicos. Ensayo de dureza Vickers. Parte 1: Método de ensayo.

UNE-ISO 22197-1:2012: Cerámicas técnicas (cerámicas avanzadas, cerámicas técnicas avanzadas). Métodos de ensayo relativos al funcionamiento de materiales fotocatalíticos semiconductores para la purificación del aire. Parte 1: Eliminación del óxido nítrico.

UNI 11247/2010: Determinazione dell'indice di abbattimento fotocatalitico degli ossidi di azoto in aria da parte di materiali inorganici: metodo di prova in flusso continuo.

XP B44-011:2009-12-01: Photocatalyse. Méthode d'essai pour l'évaluation des matériaux photocatalytiques vis-à-vis de la dégradation des NOx. Méthode à un seul passage en mode tangentiel.

Proyectos de investigación

Proyecto COST RESTORE. [En línea] <http://www.eurestore.eu/about/>. 22/12/2014

Otros

Programa informático CES de GRANTA.

LISTA DE FIGURAS¹

Figura 1. Gráfica con las regiones de España y su contaminación (adaptada de Blog Huesca Medioambiental, 2013)

Figura 2. Estructuras del titanio alfa (izquierda) y del titanio beta (derecha) (Leyens y Peters, 2003)

Figura 3. Cubiertos de titanio

Figura 4. Esquema sobre el proceso de Kroll para la producción de titanio (adaptado de Norgate et al., 2007)

Figura 5. Museo Guggenheim de Bilbao de Frank O. Gehry

Figura 6. Museo de Van Gogh en Amsterdam de Kisho Kurokawa (Architecturaltitanium, 2013)

Figura 7. Triodos Bank International en Zeist (Holanda) de Architecten Bureau Rau and Partners (Architecturaltitanium, 2013)

Figura 8. Peace Palace Visitor's Center en La Haya de Michael Wilford (Architecturaltitanium, 2013)

Figura 9. Edificio "De Rotterdam" en Rotterdam de OMA (Architecturaltitanium, 2013)

Figura 10. Casa privada en Sigapur de ACI Architects Pte. Ltd. (Architecturaltitanium, 2013)

Figura 11. Esquema del proceso de oxidación fotocatalítica de VOCs con luz UV y TiO_2 (adaptado de Hagen, 2006)

Figura 12. Gráfica realizada con el programa de selección y base de datos de CES de la universidad de Cambridge representativa de los precios del titanio y sus aleaciones en el eje vertical y el módulo de elasticidad en el eje horizontal

Figura 13. Gráfica realizada con el programa de selección y base de datos de CES de la universidad de Cambridge representativa de los puntos de fusión de algunos materiales de construcción en comparación con las aleaciones de titanio (los distintos colores se refieren a cada uno de los grupos de materiales)

Figura 14. Gráfica realizada con el programa CES de la relación densidad/dureza para distintos metales usados en la construcción (el color rojo se refiere a metales no ferríticos y el azul a ferríticos)

Figura 15. Gráfica realizada con el programa de selección y base de datos de CES de la universidad de Cambridge de los metales utilizados en construcción más ligeros, entre ellos se encuentra el titanio

Figura 16. Gráfica realizada con el programa de selección y base de datos de CES de la universidad de Cambridge de los metales que tienen una dureza mayor que el titanio (el color rojo se refiere a los metales no ferríticos y el azul a metales ferríticos)

Figura 17. Gráfica realizada con el programa de selección y base de datos de CES de la universidad de Cambridge de metales y su resistividad térmica en relación con el titanio

Figura 18. Gráfica de representación del aumento cronológico de publicaciones relacionadas con el dióxido de titanio (adaptada de fuente: ISI-CD) (Carp, 2004)

Figura 19. Cámara Euphore de la fundación CEAM en Valencia (Faraldos et al., 2012).

¹ Todas las figuras son de elaboración propia excepto las que indican la referencia

Figura 20. Fachada con revestimiento de titanio engatillado en Torrelavega instalado por “Quinta metálica”

Figura 21. Maquinaria necesaria para la mecanización de las piezas de titanio disponible en Instituto de Tecnologías Físicas y de la Información Leonardo Torres Quevedo (ITEFI) del CSIC

Figura 22. Recubrimiento de muestras con acetato de polivinilo

Figura 23. Cara de una de las muestras con recubrimiento de acetato de polivinilo tras el anodizado

Figura 24. Esquema del anodizado experimental del titanio con carbono (grafito)

Figura 25. Esquema del anodizado experimental del titanio con platino

Figura 26. Gráfica del plan experimental inicial con voltajes y colores estimados de anodizado superficial con un anodizado posterior con platino

Figura 27. Foto realizada de la campana de gases durante la realización de una de las muestras anodizadas a 60 V con cátodo de platino, donde se puede ver la fuente de alimentación (CC TT PLH120) y la solución de electrolito utilizada

Figura 28. Cátodos de carbono (arriba) y platino (abajo) utilizados

Figura 29. Realización de la medición de parámetros eléctricos en la electrólisis de una de las tandas de anodizado con ayuda del voltamperímetro

Figura 30. Gráfica de difracción de TiO_2 obtenida de Degussa P-25

Figura 31. Gráfica de difracción de TiO_2 obtenida de Kronos worldwide Inc.

Figura 32. Gráfica de difracción de rayos X de la muestra de titanio sin anodizar

Figura 33. Gráfica de difracción de rayos X comparativa de la muestra de placa de titanio sin anodizar y de la placa de titanio anodizado a 32 Voltios

Figura 34. Gráfica de difracción de rayos X comparativa de la muestra de placa de titanio sin anodizar y de la placa de titanio anodizado a 45 Voltios

Figura 35. Gráfica de difracción de rayos X comparativa de la muestra de placa de titanio sin anodizar y de la placa de titanio anodizado a 60 Voltios

Figura 36. Imagen de microscopía electrónica de transmisión con 500 aumentos de la muestra del titanio anodizado

Figura 37. Imagen de microscopía electrónica de transmisión con 300 aumentos de la muestra del titanio anodizado

Figura 38. Circunferencias dibujadas y aproximadas a los anillos para cálculo de sus diámetros

Figura 39. Circunferencias dibujadas y aproximadas a los anillos para cálculo de sus diámetros con cuatro nuevas

Figura 40. Imágenes comparativas con el tercer método a partir de las circunferencias obtenidas del rutilo (arriba), de la anatasa (abajo) y de la microscopía de transmisión

Figura 41. Imagen de TEM con 300 aumentos de la muestra del titanio anodizado, donde están dibujadas las circunferencias y se indican algunos de los índices de Miller de la anatasa (A) y del rutilo (R)

Figura 42. Imagen de la muestra con el microscopio de transmisión a 6000 aumentos

Figura 43. Imagen obtenida de la muestra con el microscopio de transmisión a 200000 aumentos

Figura 44. Imagen obtenida con el microscopio de transmisión a 400000 aumentos de la muestra, donde se puede observar la presencia de cristales

Figura 45. Imagen obtenida con el microscopio de transmisión a 600000 aumentos

Figura 46. Imágenes TEM, donde se percibe la presencia de cristales: algunas distancias interplanares están marcadas con A de anatasa

Figura 47. Segunda gráfica XEDS obtenida de la muestra

Figura 48. Tercera gráfica XEDS obtenida de la muestra

Figura 49. Octava gráfica XEDS obtenida de la muestra

Figura 50. Microscopio electrónico de transmisión usado (JEOL JEM 2100 HT)

Figura 51. Gráfica de difracción de rayos X de muestra Pt 90, donde se puede apreciar la presencia de anatasa (A); el rango de las abscisas va desde 20 a 30 grados (ángulo de difracción 2θ) y la intensidad en el eje de ordenadas se muestra en unidades arbitrarias

Figura 52. Gráfica de difracción de rayos X de muestras con tratamiento térmico donde se puede apreciar la presencia de anatasa; el rango de las abscisas va desde 20 a 30 grados (ángulo de difracción 2θ) y la intensidad en el eje de ordenadas se muestra en unidades arbitrarias

Figura 53. Espectro Raman de muestra Pt 90 comparada con referencias

Figura 54. Espectro Raman de muestras tratadas térmicamente

Figura 55. Espectros de absorbancia en UV y luz visible de las muestras Pt 90 en comparación con titanio puro y P-25

Figura 56. Espectros de absorbancia en UV y luz visible de las muestras tratadas térmicamente

Figura 57. Espectro de IR-TF de la muestra anodizada durante 90 minutos (Pt 90) comparado con el de la fase cristalina de dióxido de titanio anatasa

Figura 58. Espectros de IR-TF de las muestras anodizadas y tratadas térmicamente (Ti TT, C TT y Pt TT) comparados con los del titanio puro y con la fase cristalina de dióxido de titanio anatasa

Figura 59. SEM de las muestras antes (a) y después del tratamiento térmico (b)

Figura 60. Espectrofotómetro utilizado (Thermo Scientific™ Spectronic 200) y muestras de rodamina-B tomadas y medidas durante el test de fotocátalisis

Figura 61. Muestras de azul de metileno tomadas y medidas durante el test de fotocátalisis

Figura 62. Gráfica con la progresión de degradado/concentrado de la solución de rodamina según la absorbancia obtenida con el espectrofotómetro con las muestras anodizadas con platino como cátodo a 25 V y a 60 V durante 1 minuto y 90 minutos respectivamente antes y después del tratamiento térmico (TT se refiere a las muestras tratadas térmicamente)

Figura 63. Soluciones de rodamina con las muestras C TT (1), Ti TT (2) y la de referencia (R) después de las 6 horas de irradiación durante el test de fotocátalisis

Figura 64. Degradación de RhB en contacto con las muestras Pt 90 y de referencia

Figura 65. Degradación de la solución de RhB en contacto con las muestras tratadas térmicamente y de referencia

Figura 66. Gráfica con resultados de varios test de fotocátalisis con dos tandas de todas las muestras finales y de referencia

Figura 67. Resultados del primer test de fotocátalisis realizado con las muestras anodizadas a 60 voltios y durante 90 minutos con platino como electrodo o cátodo con el test de azul de metileno

Figura 68. Variación en la concentración de AM bajo la radiación de la lámpara de la solución en contacto con la muestra de titanio anodizado a 60 V durante 90 minutos, la de referencia y otra con una muestra de titanio puro

Figura 69. Serie de colores obtenidos con la electrólisis del titanio a diferentes voltajes en la fase inicial

Figura 70. Gráfica sobre la reflectancia de los colores obtenidos con la electrólisis del titanio a distintos voltajes durante un minuto en la fase inicial

Figura 71. Muestras Pt TT (izquierda), C TT (centro) y Ti TT (derecha) antes del tratamiento térmico

Figura 72. Gráfica sobre la reflectancia de los colores obtenidos con la electrólisis del titanio a 60 V con distintos cátodos durante un minuto en la fase final

Figura 73. Pt TT (izquierda), C TT (centro-izquierda) y Ti TT (centro-derecha) después del tratamiento térmico y Pt 90 (derecha)

Figura 74. Gráfica sobre la reflectancia de los colores obtenidos con la electrólisis del titanio a 60 V con distintos cátodos durante un minuto tras su tratamiento térmico posterior en la fase final

Figura 75. Gráfica sobre la reflectancia de los colores obtenidos con la electrólisis del titanio a 60 V con platino durante 90 minutos en la fase final, también del titanio sin anodizar y de PVDF como referencia

Figura 76. Gráficas con valores Lab de la muestra C TT antes (izquierda) y después (derecha) del tratamiento térmico (valor a^* en eje de abscisas y valor b^* en eje de ordenadas)

Figura 77. Gráficas con valores Lab de la muestra Pt TT antes (izquierda) y después (derecha) del tratamiento térmico (valor a^* en eje de abscisas y valor b^* en eje de ordenadas)

Figura 78. Gráficas con valores Lab de la muestra Ti TT antes (izquierda) y después (derecha) del tratamiento térmico (valor a^* en eje de abscisas y valor b^* en eje de ordenadas)

Figura 79. Gráficas con valores Lab de la muestra Pt 90 por las dos caras (valor a^* en eje de abscisas y valor b^* en eje de ordenadas)

Figura 80. Marca o huella de las muestras de la Figura 69 (de izquierda a derecha, titanio sin anodizar, anodizado dorado, púrpura, azul oscuro y azul claro) después de la prueba de dureza Vickers

Figura 81. Instrumentación para la medición de la dureza (izquierda) y microscopio óptico (derecha)

Figura 82. Tensiómetro utilizado (Theta Lite de Attension, KSV Technologies y el grupo científico de Biolin)

Figura 83. Imagen capturada de una de las mediciones del ángulo de contacto de agua destilada en la superficie de una de las muestras anodizadas Pt 90 (izquierda) y de titanio puro (derecha) inmediatamente después de colocarse la gota ($t = 0$ s)

Figura 84. Mediciones del ángulo de contacto de agua destilada en función del tiempo en la superficie de una de las muestras de titanio puro, otra anodizada Pt 90 y otra anodizada Pt 90 inmediatamente después de pasar 90 minutos irradiada con luz UV

Figura 85. Serie de ocho muestras de madera usadas para los ensayos de fotocátalisis

Figura 86. Concentraciones de Rh-B tras el ensayo de fotocátalisis (a la izquierda madera sin sol-gel)

Figura 87. Absorbancia de rodamina-B en función del tiempo durante el primer test de fotocátalisis de las muestras con sol-gel activo bajo luz UV

Figura 88. Absorbancia de rodamina-B en función del tiempo durante el primer test de fotocátalisis de las muestras con sol-gel activo bajo luz visible

Figura 89. Absorbancia de azul de metileno en función del tiempo durante el test de fotocátalisis de las muestras con sol-gel activo bajo luz UV

Figura 90. Absorbancia de azul de metileno en función del tiempo durante el test de fotocátalisis de las muestras con sol-gel activo bajo luz visible

Figura 91. Resultados de reducción mínima obtenida de la absorbancia de rodamina-B

LISTA DE TABLAS²

Tabla 1. Tabla con los principales contaminantes y/o toxinas y algunas otras sustancias nocivas

Tabla 2. Serie de algunos ejemplos de edificaciones conocidas que usan titanio como material de construcción y han sido construidas desde 1997

Tabla 3. Métodos emergentes en la producción de titanio (adaptado de Esteban et al., 2011 y completado con Chunxiang et al., 2011, Froes et al., 2007; Zhang, 2011; Seetharaman et al., 2014 y autores propios)

Tabla 4. Métodos para recubrimientos de TiO_2 en otros materiales o elementos

Tabla 5. Distintos materiales o elementos constructivos más revestimiento de TiO_2 estudiados o comercializados recientemente

Tabla 6. Diversos métodos para la medición de la fotocatalisis

Tabla 7. Diferentes electrolitos usados para el anodizado de titanio

Tabla 8. Voltajes a utilizar para cada color esperado y espesor (adaptado de Pérez, 2003)

Tabla 9. Tabla experimental de voltajes en V para los anodizados iniciales

Tabla 10. Tabla experimental con aumento del tiempo de anodizado y voltaje

Tabla 11. Tabla experimental con condiciones para el anodizado de 4 muestras finales

Tabla 12. Corriente y voltaje medidos durante el anodizado de las diferentes muestras

Tabla 13. Comparativa y analítica a partir de los datos obtenidos de la microscopía de transmisión

Tabla 14. Comparativa y analítica a partir de los datos obtenidos de la microscopía de transmisión con el segundo método

Tabla 15. Tabla comparativa y analítica a partir de los datos obtenidos de la microscopía de transmisión con el segundo método y medidas de anillos complementarios

Tabla 16. Comparativa y analítica de d_{hkl} del rutilo y anatasa con distancias interplanares obtenidas de la imagen del TEM e índices de Miller correspondientes

Tabla 17. Datos obtenidos en uno de los test de fotocatalisis con las muestras anodizadas con platino como cátodo a 25 V y a 60 V durante 1 minuto y 90 minutos respectivamente antes de ser tratadas térmicamente y disminución en % de la concentración de rodamina a partir de los datos obtenidos

Tabla 18. Datos obtenidos en otro de los test de fotocatalisis con las muestras anodizadas con platino como cátodo a 25 V y a 60 V durante 1 minuto y 90 minutos respectivamente tratadas térmicamente y disminución en % de la concentración de rodamina a partir de los datos obtenidos

Tabla 19. Datos obtenidos en uno de los test de fotocatalisis con las muestras Pt 90, C TT, Ti TT, Pt TT y la muestra de referencia

Tabla 20. Disminución en % de la concentración de rodamina a partir de datos obtenidos en la Tabla 19

Tabla 21. Datos obtenidos en la repetición del test de fotocatalisis con las muestras Pt 90, C TT, Ti TT, Pt TT y la muestra de referencia

² Todas las tablas son de elaboración propia excepto las que indican la referencia

Tabla 22. Disminución en % de la concentración de rodamina a partir de datos obtenidos en la Tabla 21

Tabla 23. Resumen de las reducciones porcentuales de cada muestra en cuatro pruebas después de las 6 horas de irradiación y datos estadísticos

Tabla 24. Valores $L^*(D65)$, $a^*(D65)$ y $b^*(D65)$ de las muestras antes y después del tratamiento térmico

Tabla 25. Mediciones de las diagonales de la huella obtenida con la prueba de dureza Vickers en mm

Tabla 26. Datos obtenidos en la medición del ángulo de contacto de las piezas anodizadas y tratadas térmicamente y del titanio puro como comparación

Tabla 27. Resumen de las condiciones de cada muestra con su denominación abreviada

Tabla 28. Resultados obtenidos de la reducción en porcentaje de la absorbancia de la solución de rodamina-B (RhB) y azul de metileno (AM) observados gracias al espectrofotómetro en las pruebas de fotocátalisis (las denominaciones se simplifican con W y números del 1 al 8)

Tabla 29. Resultados obtenidos de la reducción en porcentaje de la absorbancia de la solución de rodamina-B (RhB) y azul de metileno (AM) observados gracias al espectrofotómetro en las pruebas realizadas de absorción de la madera (las denominaciones se simplifican con W y números del 1 al 8)

Tabla 30. Mínima reducción en porcentaje de la absorbancia de la solución a causa de la fotocátalisis (las denominaciones se simplifican con W y números del 1 al 8)

ACRÓNIMOS, SIGLAS Y ABREVIATURAS

ACGIH = Conferencia Americana de Higienistas Industriales Gubernamentales

AIF= Asociación Ibérica de Fotocatálisis

APS = Spray de plasma atmosférico

Å = Angstrom o ångström (unidad de longitud, 1 Å= 0,1 nm)

BTEX = Benceno, tolueno, etilbenceno y xileno

DFG = Fundación Alemana de Investigación

NP = Nanopartículas

PM_{2,5} = Partículas finas de menos de 2,5 micrómetros

PM₁₀ = Partículas finas de menos de 10 micrómetros

R_{se} = Resistencia superficial exterior

R_{si} = Resistencia superficial interior

SEM = Microscopía electrónica de barrido

SPS = Spray de plasma en suspensión

STY = Tiempo espacial ganado (space-time yield)

TEM = Microscopía electrónica de transmisión

U_f = Transmitancia del marco en una ventana o un muro cortina

VOC = Compuestos orgánicos volátiles

XEDS = Espectroscopía de rayos X por energía dispersiva

λ = Longitud de onda

ν = Frecuencia de onda

AGRADECIMIENTOS

Después de todo este tiempo, probablemente se olviden muchas personas y/o instituciones a las que se debería agradecer la ayuda a la realización de esta tesis. Sin embargo, se pretende a continuación mencionar a la mayor parte de estas.

La tesis se ha desarrollado dentro del marco del proyecto “Estudio sobre la viabilidad de la introducción de nuevos materiales a base de titanio para la construcción de fachadas” del programa de Doctorado en Innovación Tecnológica en Edificación en la Universidad Politécnica de Madrid. El proyecto ha sido apoyado por el Departamento de Polímeros de la Escuela Técnica Superior de Ingeniería y Diseño Industrial y por el Grupo de Investigación “Análisis y Caracterización Óptica de Materiales”. Es importante mostrar gratitud a la Escuela Técnica Superior de Edificación, al Departamento de Física y a los técnicos del Laboratorio de Materiales (Santiago). Por otra parte, es imprescindible agradecer al Consejo Social de la Universidad Politécnica de Madrid (UPM) la financiación para realizar la estancia en los Estados Unidos. De igual forma, al Programa Erasmus que financió la parte de la investigación realizada en Milán, Italia. Además, el Laboratorio de Microscopía de la Universidad Complutense de Madrid ha sido de gran ayuda, especialmente el asistente técnico (Adrián), pero también los técnicos del CSIC (Alfonso, Eugenio and Sergio) o Álvaro y Elena del Departamento de Ciencia de Materiales de la UPM. Gracias también al “College of Arts and Sciences” de la “University of Missouri” en Kansas City, al “Politecnico di Milano” y a la “University of California, Berkeley”. Ana, Valerio, Courtney y Adele, también muchas gracias por vuestra ayuda.

Por último, por supuesto, gracias a mis directores de tesis, mi familia y amigos, a los que les debo ahora un poco más de tiempo.