

FOTOCATALIZADORES DE Y EN CERÁMICA

**S. Cerro, R. Galindo, A. García, A. Monrós, J. Badenes,
C. Gargori, G. Monrós.**

Unidad de Química Inorgánica Medioambiental y Materiales Cerámicos, Dpto.
Química Inorgánica y Orgánica, Universidad Jaume I, Castellón (España).

RESUMEN

Los Procesos de Oxidación Avanzada (POA) son procesos de oxidación basados en el radical hidroxilo en concentraciones suficientes como para degradar a formas minerales o al menos a compuestos orgánicos inocuos, los compuestos orgánicos presentes en disolución en agua o dispersados en el aire. Es una tecnología limpia y segura, y en algunos procesos se puede emplear la radiación solar como iniciador del proceso. El óxido de titanio es la referencia como material fotocatalizador en la actualidad, dada su alta actividad, relativa estabilidad, bajo coste y baja toxicidad. En el presente trabajo se analiza la utilización de fotocatalizadores "de cerámica" (composites cerámicos) en procesos de depuración de contaminantes específicos de ambientes urbanos (COVs y NOx) y aguas residuales (compuestos orgánicos PBTs) así como su utilización "en cerámica" en baldosas cerámicas esmaltadas como soporte de capas fotocatalíticas o de esmaltes fotocatalíticos.

1. INTRODUCCIÓN

Los llamados Procesos de Oxidación Avanzada (POA) son procesos de oxidación basados en el radical hidroxilo en concentraciones suficientes como para degradar a formas minerales o al menos a compuestos orgánicos inocuos, los compuestos orgánicos presentes en disolución en agua o dispersados en el aire. El radical $\text{OH}\cdot$ es el oxidante natural más importante de la química troposférica (1). A menudo se le denomina el “detergente” de la atmósfera ya que reacciona con muchos contaminantes iniciando el proceso de depuración de los mismos, también juega un importante papel en la eliminación de gases de efecto invernadero tales como metano u ozono. Las características que hacen atractivos los POA son, entre otras, que con ellas el contaminante se destruye, no se concentra ni se transfiere de medio, se consigue la mineralización total o casi total de contaminantes orgánicos, tienen aplicación en la destrucción de la inmensa mayoría de compuestos orgánicos, en especial en compuestos no biodegradables como son los organoclorados, PCB's, PAH's, etc, es una tecnología limpia y segura, y en algunos procesos se puede emplear la radiación solar como iniciador del proceso.

El óxido de titanio es la referencia como material fotocatalizador en la actualidad, dada su alta actividad, relativa estabilidad, bajo coste y baja toxicidad, sin embargo, hay problemas a resolver como la baja velocidad de fotocatálisis, generación de intermedios de degradación tóxicos, desactivación del material y necesidad de irradiación UV al no acoplarse su band gap con la luz solar: la utilización de composites cerámicos puede mejorar estos aspectos (2).

Fukaya estudia la eliminación de NO_x del aire ambiente utilizando bloques cerámicos impregnados con una película de TiO_2 . Se logró eliminar un 94 y 98% de NO_x usando varios bloques con simple y triple impregnación, respectivamente. Asimismo Ichiura (3) estudia la oxidación fotocatalítica de NO_x sobre placas de dióxido de titanio modificadas con compuestos metálicos.

2. OBJETIVOS

El objetivo del presente trabajo es presentar ejemplos de utilización de fotocatalizadores “de cerámica” (composites cerámicos) en procesos de depuración de contaminantes específicos de ambientes urbanos (COVs y NO_x) y aguas residuales (compuestos orgánicos PBT), así como de la utilización “en cerámica” de baldosas cerámicas esmaltadas como soporte de capas fotocatalíticas o de esmaltes fotocatalíticos (4).

3. COMPOSITOS CERÁMICOS APLICADOS A LA DEPURACIÓN DE NOX Y COVS

Los estudios indican que la presencia de COVs en ambientes residenciales que en los de transporte o de trabajo en oficinas: los agentes de limpieza introducen altas tasas de acetona y etanol, los perfumes de limoneno y los restos de agentes de limpieza de tintorería tetracloroetileno y xilenos. Estos compuestos presentan propiedades peligrosas como toxicidad, carcinogeneidad y son también agentes precursores de ozono troposférico (Tabla I).

Compuesto	Cabina Avión	Residencial	Oficina
Acetona	41-60	32-130	--
Benceno	0-6	8-34	5-12
Etanol	324-1116	120-490	--
Formaldehído	5-9	--	11-66
Limoneno	30-62	21-450	6
Diclorometano	122	--	3-10
Tetracloroetileno	4-5	7-65	3-14
Tolueno	7-68	37-320	6-58
m/p-xileno	3-5	18-120	5-37

Tabla I. Presencia de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$) en ambientes interiores (5).

Asimismo, en el aire aparecen contaminantes inorgánicos como los óxidos de nitrógeno NO_x precursores, junto a los COVs, de agentes oxidantes como los nitratos de peroxiacilo (PAN) y de ozono troposférico, así como detonantes de lluvia ácida en presencia de SO_2 . Estos compuestos se producen fundamentalmente por reacción entre el nitrógeno y el oxígeno del aire al ser sometido a elevadas temperaturas como las de los motores de combustión de los automóviles. Los procesos de degradación de aguas residuales producen ácido sulfhídrico o sulfuro de hidrógeno H_2S , de olor nauseabundo a huevos podridos, ya perceptible en concentraciones superiores a 5 ppb. La presencia de NO_x está limitada en la Unión Europea de un máximo de $200 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ en una hora y de $40 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ de promedio anual. Junto a estos compuestos gaseosos aparecen otros de naturaleza inorgánica asociados a las partículas en suspensión que también están limitadas en su fracción PM_{10} (de tamaño inferior a $10 \mu\text{m}$) a 50 en promedio diario (sólo se pueden superar 35 días al año) y 40 en promedio anual en $\text{PM}_{2,5}$ (de tamaño inferior a $2,5 \mu\text{m}$), que fácilmente alcanzan y se introducen en los alvéolos pulmonares. Están sometidas a estudio las llamadas nanopartículas o UFPs (Ultrafine Particles) de tamaño inferior a $0,1 \mu\text{m}$ (100 nm), para su control y limitación, dado que por su tamaño nanométrico pueden pasar directamente a la corriente sanguínea desde los alvéolos pulmonares. Muchas de estas partículas están integradas por metales pesados tales como Cu y Sb (procedentes del desgaste de pastillas de frenos de automóvil; en

el aire de Madrid se pueden medir hasta 90 ng/Nm^3 de Cu, en cambio en Huelva donde hay una minería y metalurgia del cobre sólo se miden 70) o Zn (procedente del desgaste de neumáticos). Estas partículas además pueden llevar adsorbidas importantes tasas de COVs (6).

Es importante indicar que la química en la atmósfera como toda la "química natural" está dirigida más por la fotólisis (interacción con fotones) que por la excitación térmica: en efecto, las energías de enlace del oxígeno, cloro o enlaces C-H, O-H, C-O son del orden de 495 kJ/mol (O_2), 243 kJ/mol (Cl_2) y $\sim 400 \text{ kJ/mol}$ respectivamente, difíciles de alcanzar por colisión térmica ($E=RT=8,3T \text{ J/mol}$, del orden de sólo $2,5 \text{ kJ/mol}$ a 300K) pero asumibles por interacción con fotones del visible ($E=h\nu$ de 190 kJ/mol para un fotón amarillo de 600 nm) y más con fotones ultravioleta (380 kJ/mol para 300 nm).

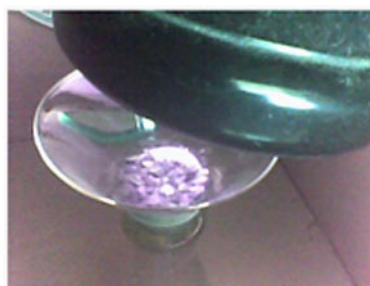


Figura 1. Irradiación con lámpara UV de mercurio de 60 W manteniendo un flujo de aire de 6 l/min a través del fotocatalizador durante 48 horas.

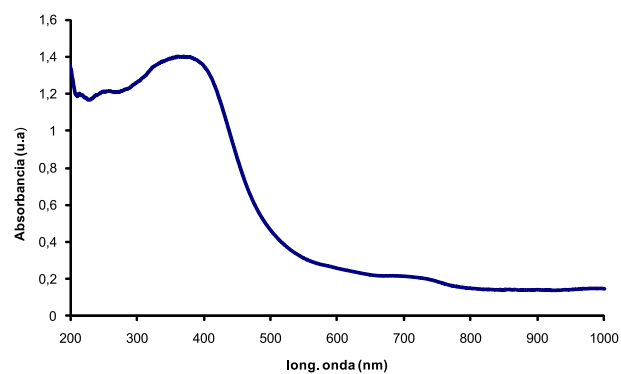
La oxidación fotocatalítica de NO_x mediante anatasa ha sido ampliamente estudiada (7). Con el fin de seguir la fotocatalisis de captación de óxidos de nitrógeno del aire por oxidación a nitratos se cargaron $2,00 \text{ g.}$ (M1) de fotocatalizador seco a ensayar en un embudo cerrado con algodón y se irradió con lámpara UV de mercurio de 60 W manteniendo un flujo de aire de 6 l/min a través del fotocatalizador durante 48 horas (Figura 1). El embudo fue secado durante 12 h. en estufa a 110°C y pesado (M2) midiendo la posible variación de masa $M2-M1$. El fotocatalizador irradiado fue lavado haciendo pasar 10 ml de agua a través del embudo y el contenido de nitratos en las aguas de lavado fueron medidos por colorimetría a 250 nm . Conocida la concentración media de NO_x del aire tratado se puede estimar la eficiencia de captación $E(\%)$.

Se han preparado por métodos sol-gel composites cerámicos de composición $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ a partir de precursores alcóxido TEOS (Si), isopropóxido de titanio (Ti), todos suministrados por ALDRICH y calidad para análisis. En la Figura 2.a se presenta una micrografía con lupa binocular ($\times 40$) del gel seco y el espectro UV-Vis-NIR del composite. En la Figura 3 se presenta su difracción de rayos x.

micrografía lupa binocular(x40)

espectro UV-Vis-NIR

(a)



(b)

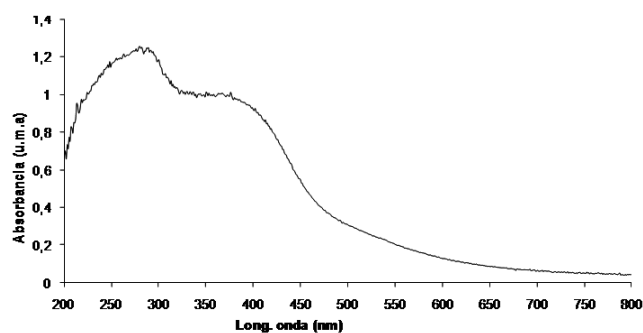


Figura 2. Micrografía con lupa binocular (x40) del gel seco, su difracción de rayos x y el espectro UV-Vis-NIR de: (a) composite $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, (b) composite Si-Mn.

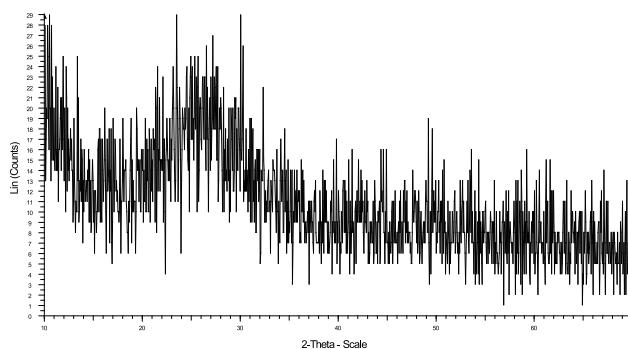


Figura 3. Difracción de rayos x y el espectro UV-Vis-NIR del composite $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$.

En la Figura 2 se observa un aspecto vítreo de los geles obtenidos y con color amarillo intenso y el espectro UV-Vis-NIR indica la presencia de dos bandas de transferencia de carga en el composite $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ centradas en 270 y 380 nm respectivamente y que confieren al material un carácter semiconductor con band gap de 2,48 eV. Se observa un potente halo amorfo centrado en $25^\circ 2\theta$ en el difractograma de rayos x de la Figura 3, habitual en estos materiales.

La Capacidad fotocatalítica de los composites sobre la fotooxidación de óxidos de nitrógeno se estudió siguiendo la metodología descrita anteriormente. En la Tabla II se presentan los resultados del ensayo de fotooxidación.

MUESTRA	$\Delta M(g)$	$[NO_3^-]$ (ppm)	E(%)
SiO ₂ -TiO ₂	-0,02	4,9	7
SiO ₂ -MnO ₂	-0,01	44,2	63

Tabla II. Capacidad fotocatalítica de los composites sobre la fotooxidación de óxidos de nitrógeno.

Los resultados de la Tabla II. indican una eficiencia discreta en la oxidación de los óxidos NO_x del orden del 7%. Sin embargo en un gel de sílice sensibilizado con 0,1 mol de manganeso por peso fórmula (Si-Mn), presenta una eficiencia de captación estimada del 63%. Después de secados, los geles Si-Mn se estabilizan a 300°C durante 1 hora, presentando el aspecto marrón oscuro de la Figura 2.a en lupa binocular y con una banda de transferencia de carga Si⁴⁺-O²⁻, centrada en 290 nm y otra banda asociada al sensibilizador manganeso, ya en el visible, a 370 nm (Fig. 2b). El band gap asociado a la absorción umbral de la banda UV es de 3 eV y el band gap asociado a la absorción del sensibilizador en el visible de 2,4 eV.

4. COMPOSITES CERÁMICOS APLICADOS A LA DEPURACIÓN DE COMPUESTOS PBTs EN AGUAS RESIDUALES

Las sustancias PBTs o sustancias Persistentes, Bioacumulables y Tóxicas quedan descritas en el reglamento (CE) nº 1907/2006 del parlamento europeo y del consejo de 18 de diciembre de 2006 relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos (REGLAMENTO REACH). El objetivo de REACH es conseguir un adecuado conocimiento de seguridad de las sustancias comercializadas en cantidades superiores a 1 toneladas, mediante la obligación de REGISTRO a través de la realización del exhaustivo "Informe de Seguridad Química" (Anexo I de REACH y Anexo X donde figuran los protocolos de análisis), a los productores o importadores de las sustancias en plazos pautados que culminarán el 31 de Mayo de 2018 con el registro de las "sustancias tipo 3" comercializadas en más de 1 t/año y que no sean PBTs (Persistent Bioacumulables and Toxic) o vPvB (very Persistent and very Bioacumulable) que incluyen en la terminología actual al menos los CMRs categoría 1 o 2 comercializados en más de 1 t/año y los R50/53 (Muy tóxico para los organismos acuáticos, puede provocar a largo plazo efectos negativos en el medio ambiente acuático) comercializados en más de 100 t/año.

Los métodos fotocatalíticos presentan una eficiencia interesante para la degradación de estos compuestos persistentes. El persistente ácido Naranja II, un colorante sulfonato monoazo C₁₆H₁₁N₂SO₄Na se utiliza como colorante modelo en los

estudios de fotodegradación fotocatalítica. El mecanismo de degradación de este compuesto está bien descrito en la literatura (8). Para realizar el seguimiento de la cinética de fotodegradación de los sustratos se realizó el montaje que aparece en la Figura 4.a con una lámpara de mercurio de media presión de 125 W de potencia, con espectro de emisión que presenta tres líneas características a 254, 313 y 365 nm, empleada como fuente de radiación UV sobre la disolución contenida en un reactor de vidrio de cuarzo (que minimiza el filtrado de la radiación UV de la fuente) refrigerado por una camisa con corriente de agua. Se utilizaron disoluciones del colorante monoazo naranja II de concentración $0.6 \cdot 10^{-4}$ M tamponadas a pH 7,4 con una mezcla de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Panreac, S.A) a la que se añade el polvo fotocatalizador en suspensiones agitadas de 500 mg/l. La degradación de Naranja II se siguió por colorimetría a 480 nm. Las curvas de fotodegradación se analizan según el modelo de Langmuir-Hinshelwood (4). En algunos casos también se utilizó Azul de Metileno, menos persistente y de fotólisis relativamente fácil, con la misma concentración y pH de irradiación.

Un buen fotocatalizador frente a Naranja II, puede ser el composite de óxido de titanio sensibilizado con 0,1 mol de manganeso y 0,2 de bipyridina con los precursores utilizados anteriormente y bipyridina. En la Figura 5 se observa el aspecto vítreo y color amarillo anaranjado de los geles obtenidos. El espectro UV-Vis-NIR presenta la banda de transferencia de carga $\text{Ti}^{4+}-\text{O}^{2-}$ a 290 nm y otra banda asociada a manganeso(II), ya en el visible a 380 nm. El band gap asociado a la absorción umbral de la banda UV es de 3,8 eV y el band gap asociado a la absorción sensibilizadora en el visible de 2,5 eV.



(a)



(b)

Figura 4. Montaje preparado para determinar cinéticas por fotodegradación y evolución de la intensidad del color de una disolución de naranja II en función del tiempo a su paso por el montaje

micrografía lupa binocular(x40)

espectro UV-Vis-NIR

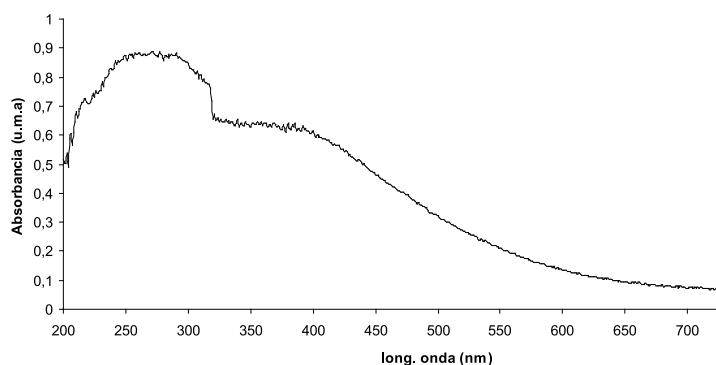
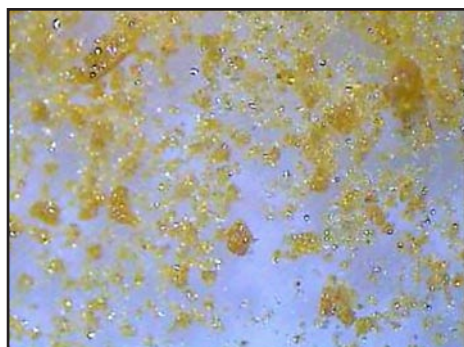


Figura 5. Micrografía con lupa binocular (x40) del gel seco y el espectro UV-Vis-NIR del composite Ti-Mn-Bipiridina.

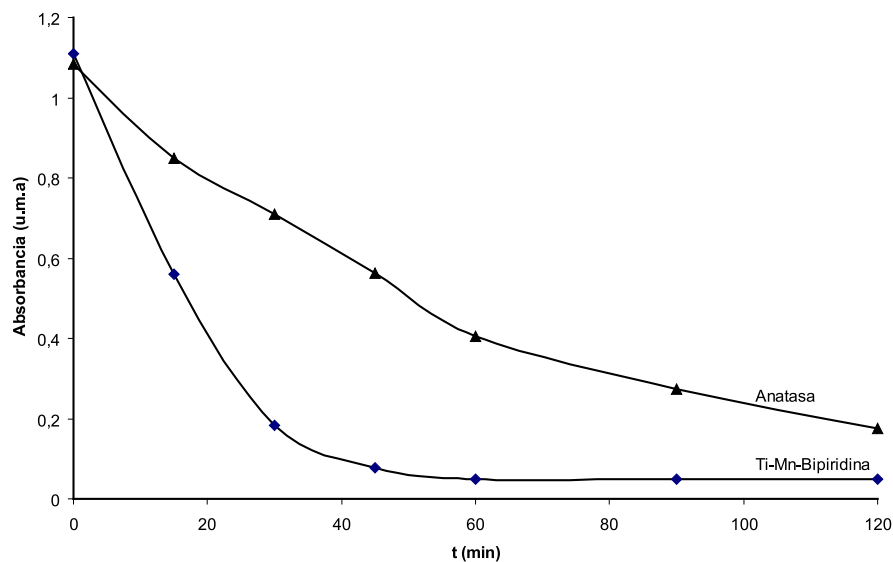


Figura 6. Curvas de fotodegradación de Naranja II del composite Ti-Mn-Bipiridina y de Anatasa de referencia.

En la Figura 6 se presentan las curvas de fotodegradación de Naranja II del composite Ti-Mn-Bipiridina y de Anatasa de referencia. Se observa una mayor capacidad de fotodegradación del composite sensibilizado con manganeso-bipiridina que la anatasa: el periodo de semivida del Naranja II es de 17 min con el composite frente a 45 min con la anatasa de referencia.

5. BALDOSAS CERÁMICAS CON SUPERFICIE FOTOCATALÍTICA

La utilización de polvos cerámicos en los procesos de degradación de PBTs anteriormente descritos obliga a recuperar el fotocatalizador en una operación en discontinuo. La utilización del fotocatalizador soportado en baldosas cerámicas permite obviar las tediosas etapas de recuperación del fotocatalizador, con las pérdidas de material que siempre conlleva dicha operación, y operar incluso en régimen continuo. Los ensayos con baldosas cerámicas se realizan con el mismo dispositivo descrito anteriormente pero con las baldosas sumergidas, rodeando la disolución a irradiar como se observa en la Figura 4. Es importante resaltar que operando con polvos, cuya superficie específica oscila entre 5 hasta más 100 m²/g, en el peor de los casos la superficie de interacción fotocatalítica en el ensayo de fotodegradación es del orden de 0,3 m², por el contrario operando con las baldosas sumergidas la superficie de contacto es sólo del orden de 0,03 m². Hay dos opciones para el fotocatalizador soportado en baldosa cerámica: (a) como película fotocatalítica y (b) en forma de vidriado convencional fotocatalítico. A continuación se describen algunos ejemplos.

5.1. Baldosa con deposición de película fotocatalítica

En medio polietilenglicol adecuadamente estabilizado y partiendo de sales solubles de estaño se preparan tintas que aplicadas mediante una pantalla serigráfica de 120 hilos/cm² depositan películas de casiterita con porcentajes de estaño medidos como SnO₂ en la tinta del 0.2, 0.6, 1, 2, 4 y 7% de las que se muestran algunas después de ser cocidas en la Figura 7.e mostrando un aspecto brillante metalizado. Los difractogramas rasantes de las muestras con el 4 y 7% de casiterita en la tinta se muestran en la Figura 7.a observándose los picos de difracción de casiterita muy definidos en la muestra del 7%. La cristalización creciente de casiterita se observa en las micrografías SEM de la Figura 7.c.

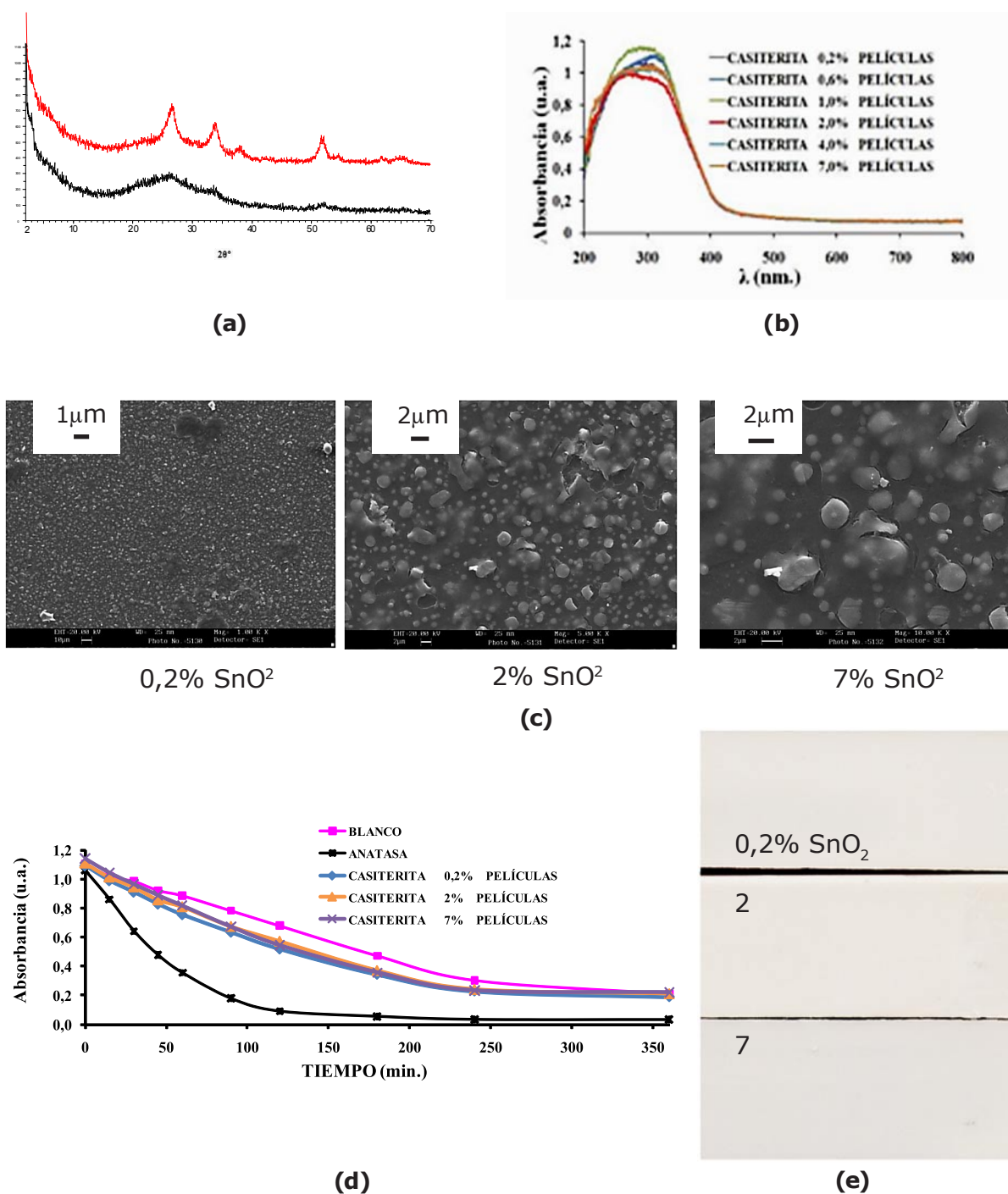


Figura 7. (a) Difracción de rayos X de la películas esmaltadas. (b) Espectro UV-Vis-NIR (c) Micrografías SEM, (d) Ensayo de fotodegradación de naranja II, (e) fotografía de las piezas con la película depositada.

En la Figura 7.b se presenta el espectro UV-Vis-NIR para las distintas muestras preparadas. Se aprecia la presencia de bandas de absorción centradas en torno a 285 y 290 nm. El band gap del semiconductor, similar en todos los casos, está en torno a 3,5 eV (Tabla III).

Las curvas de fotodegradación de las disoluciones de naranja II de las películas (Figura 7.d) no muestran variación significativa con el contenido de estaño y los tiempos de vida media se situaron en torno a 110 minutos como se puede observar en la Tabla III para todas las muestras, poniendo de manifiesto una moderada activación del proceso fotolítico. Sin embargo, utilizando la deposición de anatasa a partir de tintas con alcóxidos de titanio el periodo de semivida es de sólo 34 min (9).

SnO ₂ (%)	Eg (eV)	R ²	t _{1/2} (min.)
7	3,59	0,890	112
0,2	3,59	0,900	110

Tabla III. Band gap y resultados cinética Langmuir-Hinshelwood para películas 0,2 y 7% en SnO₂.

5.2. Baldosa con esmalte fotocatalítico

Por ultimo, también es posible utilizar fotocatalizadores en forma de vidriado convencional fotocatalítico depositado en forma de esmalte sobre una baldosa cerámica (10). En la Tabla IV se presenta la composición másica aproximada de un vidriado que desvitrifica casiterita SnO₂, con un contenido medio del 5% en el óxido. Se han preparado vidriados con contenido creciente de SnO₂ desde el 3% hasta el 13% añadido a una cristalina base.

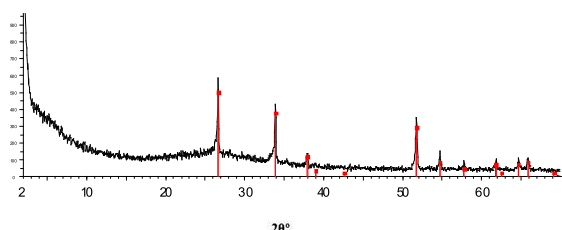
Componentes	% en peso
SiO ₂	58
Al ₂ O ₃	8
K ₂ O	4,5
CaO	11,5
ZnO	13
SnO ₂	5

Tabla IV. Composición del vidriado que desvitrifica casiterita, SnO₂ (5%).

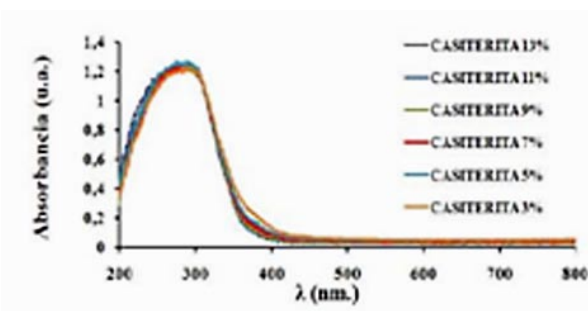
%SnO ₂	Eg (eV)	R ²	t _{1/2} (min.)
13	3,50	0,991	85
11	3,48	0,993	84
9	3,45	0,990	82
7	3,43	0,997	81
5	3,41	0,993	79
3	3,40	0,990 0,983*	78 16*
Cristalina	3,71	0,994	130
Anatasa	3.0	0,991 0,992	42 12*
Blanco	-----	0.993	151

(*) frente azul de metileno.

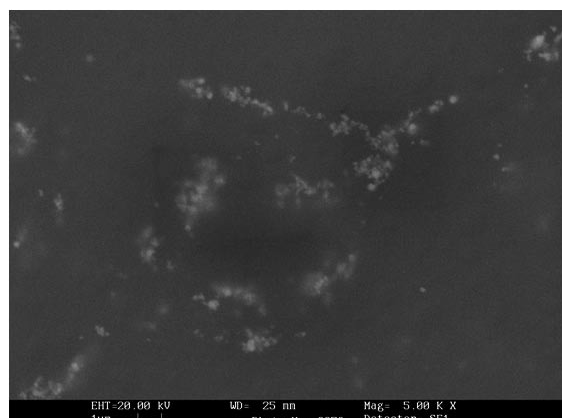
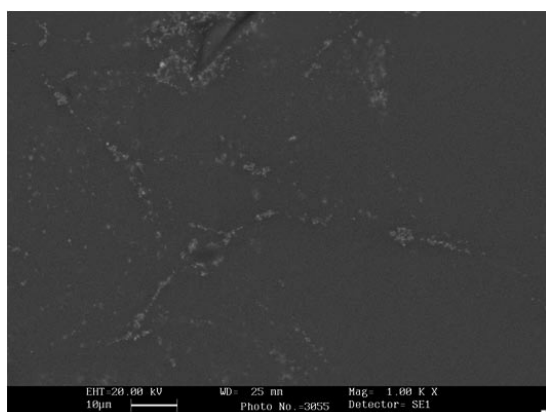
Tabla V. Parámetros calculados del vidriado que desvitrifica casiterita comparados con la cristalina base y otras referencias.



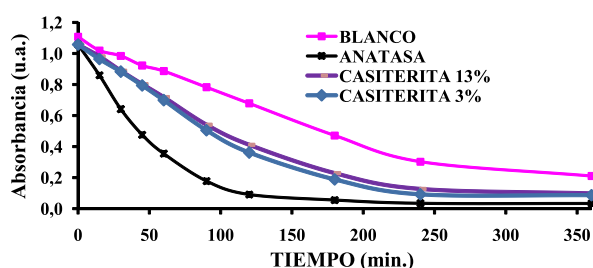
(a)



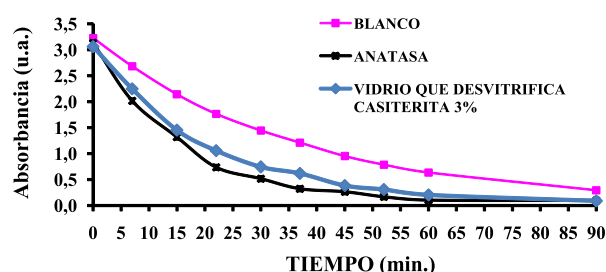
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 8. Vidriado que desvitrifica casiterita, SnO_2 : (a) Difracción de rayos X del vidriado esmaltado con picos asociados a casiterita (muestra SnO_2 3% en peso); (b) Espectro de UV-Vis-NIR de la serie, (c) Micrografías SEM (muestra SnO_2 13% en peso); (d) Ensayo de fotodegradación de naranja II. (muestras SnO_2 3% y 13% en peso); (e) Ensayo de fotodegradación de azul de metileno (muestra SnO_2 3% en peso).

En la Figura 8.a. se muestra la Difracción de rayos X de ángulo rasante del vidriado esmaltado (muestra SnO_2 3% en peso); observándose picos asociados a casiterita, SnO_2 de intensidad media. En la Figura 8.b. se muestra el espectro de UV-Vis. del vidriado esmaltado que desvitrifica casiterita, SnO_2 (muestra SnO_2 3% y 13% en peso). En la Figura 8.c. se muestran micrografías SEM del vidriado a diferentes magnificaciones de la muestra con 13% de SnO_2 , se observa una desvitrificación fina en forma de granular de 100 nm de radio que forma agregados

de 1 μm de diámetro. En la Figura 8.d. se muestra la curva de fotodegradación de naranja II para este vidriado (muestras SnO_2 3% y 13% en peso), y en la Fig.8.e. el mismo ensayo pero sobre azul de metileno (muestra SnO_2 3% en peso).

En la Tabla V se resumen los parámetros calculados de energía de band gap obtenidos de los espectros UV-Vis. de los materiales y los valores de la cinética de degradación obtenidos mediante el modelo de Langmuir-Hinshelwood. Los valores de la Tabla V indican un valor del periodo de vida media del ensayo de fotodegradación obtenido mediante el modelo de Langmuir-Hinshelwood de 78 minutos para naranja II y 16 para azul de metileno, para la muestra con 3% de SnO_2 , que son comparables con los de la anatasa en polvo de referencia (42 y 12 minutos respectivamente). Al aumentar la concentración de casiterita el band gap crece de forma ligera y también lo hace el periodo de semivida de la fotodegradación de naranja II. La casiterita desvitrificada sobre la cristalina con tamaños de partícula de orden de los 100 nm es más eficiente fotocatalíticamente que la obtenida por deposición de una película de casiterita descrita en el apartado 5.1 con tamaños de partícula más grandes, del orden de los 300 nm en el caso del 0,2% de SnO_2 (Fig. 7.c).

6. CONCLUSIONES

A partir de los resultados anteriormente descritos se ha puesto de manifiesto la gran capacidad que tiene la utilización de fotocatalizadores “de cerámica” (composites cerámicos) tanto en procesos de depuración de contaminantes específicos ambientes urbanos (COVs y NOx) como de aguas residuales (compuestos orgánicos PBT), así como la utilización “en cerámica” de baldosas cerámicas como soporte de capas fotocatalíticas o de esmaltes fotocatalíticos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación de Fundación Bancaja-UJI (Proyecto P1-1B2010-09) y del Ministerio de Educación (Proyecto MEC 05I403).

BIBLIOGRAFÍA

- [1] I.S.A. Isaksen, S.B. Dalsøren, Getting a better estimate of an atmospheric radical, Science 331 (2011) 31-39.
- [2] C.Gargori, R.Galindo, M. Llusar, M.A. Tena, G. Monrós, J. A. Badenes, Photocatalytic degradation of Orange II by titania addition to sol-gel glasses, J. of Sol-Gel Sci. and Tech., 50(2009)314-320.

- [3] Ichiura, H., Kitaoka, T., Tanaka, H.. "Photocatalytic oxidation of NO_x using composite sheets containing TiO₂ and a metal compound". Chemosphere 51 (2003)855.
- [4] R. Galindo, Vidriados cerámicos Fotoactivos, Tesis Doctoral, Universitat Jaume I, Noviembre 2008.
- [5] Wang et al., Environ. Int. 33(2007)694-705.
- [6] (a) Directiva 2008/50/CE, de 21 de mayo, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en la Unión Europea, (b) Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire.
- [7] J.S. Dalton, P.A. Janes, N.G. Jones, J.A. Nicholson, K.R. Hallam, G.C. Allen, Photocatalytic oxidation of NO_x gases using TiO₂: a surface spectroscopic approach, Environmental Pollution 120 (2002) 415-422.
- [8] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. A review, App. Catalyst B: Environmental 49(2004)1-14.
- [9] O. Ruiz, F. Sanmiguel, C. Gargori, F. Galindo, G. Monrós, Estudio de la capacidad de degradación fotocatalítica de vidriados cerámicos, QUALICER 2008, ISBN 978-84-95931-31-, PBC15-33, 2008.
- [10] S. Meseguer, F. Galindo, S. Sorlí, C.Gargori, M.A.Tena, G.Monrós, Vidriados cerámicos con actividad fotoquímica: aplicación potencial a depuración ambiental, Cerámica Información, 333 (2006)61-68