

ADITIVO DESCONTAMINANTE DE ALTA EFICIENCIA QUE COMPRENDE NANOPARTICULAS DE OXIDO METALICO EN UNA MATRIZ DE NANOPARTICULAS METALICA O SEMI-METALICA, UTIL PARA SER AGREGADA EN PINTURAS, FORMULACIONES O LO SIMILAR PARA PROTEGER, CUBRIR O DECORAR SUPERFICIES BLANDAS O DURAS.

Campo de Aplicación

La presente invención se relaciona con un descontaminante de alta eficiencia y amplio espectro que comprende nanopartículas de óxido metálico en una matriz de nanopartícula metálica o semimetálica, preferentemente, una matriz catalítica metálica o semimetálica que es capaz de convertir varios tipos de productos comunes usados para proteger, cubrir o decorar superficies blandas o duras, tales como pinturas, barnices o lo similar en productos descontaminantes y desinfectantes principalmente basados en las propiedades fotocatalíticas de las nanopartículas de óxido metálico, y así, ser capaz de remover/eliminar contaminantes desde un entorno alrededor de superficies exteriores o interiores ya sean superficies blandas o duras sobre las cuales se aplica.

Antecedentes de la invención

La contaminación atmosférica indiscriminadamente afecta a toda la población, sin importar edad, condición socio-económica, género o nacionalidad. Entonces, es un desafío transversal, reducir la contaminación atmosférica. Es posible mencionar como gases contaminantes: óxidos de nitrógeno, óxidos de carbono, óxidos de azufre o metano, los que son responsables de fenómenos como la lluvia ácida, cambio climático e inversión térmica, que afecta adversamente el nivel medioambiental. De hecho, hay varias regulaciones para establecer emisiones límites para fuentes emisoras y, también, lo mismo promete el uso de procesos y energía limpia.

Un procedimiento de fotocátalisis consiste de una degradación del descontaminante del aire y agua por activación de partículas fotocatalíticas que surgen después de exponerlas a radiación UV (λ entre 190 y 380 nm). Las partículas fotocatalíticas de tamaño nanométrico promover un proceso de oxidación fuertemente avanzado en su superficie, donde contaminantes como óxido nítrico, dióxido de azufre, monóxido de carbono y dióxido de carbono puede ser convertido en compuestos inertes, siendo parcialmente absorbido por el material que contiene, y la parte no absorbido es liberada para el medio ambiente, pero sin representar un problema para la salud humana o medioambiental.

Pinturas fotocatalíticas son conocidas, existiendo diferentes documentos de patentes relacionados con pinturas de autolimpieza o descontaminantes, donde la mayoría usa TiO_2 como catalizador.

Particularmente, CN107141935 (Chongqing Zhongding Sanzheng Tech Co Ltd) divulga un recubrimiento fotocatalítico para purificar el aire, que se prepara de: 100-110 partes de una emulsión acrílica de silicona en base agua, 0.01-0.08 partes de polipirrol, 2.2-2.8 partes de nano-titanio, 20-25 partes de solución de acetato de plata, 8-15 partes de un agente humectante y un dispersante en base a agua, 0.04-2.0 partes de agente antiespumante en base a agua, 4-8 partes de un coadyuvante formador de película, 1.0-2.4 partes de un agente de nivelación en base a agua, 0.4-1.0 partes de un agente inhibidor y 40-45 partes de agua. El recubrimiento catalítico tiene una capa de polipirrol que cubre una superficie de dióxido de nano-titanio, que mejora de manera importante la eficiencia fotocatalítica del dióxido de nano-titanio y obtiene un compuesto de relleno orgánico e inorgánico para lograr un nuevo fotocatalizador de alta eficiencia y bajo costo teniendo un desempeño integral bueno, y mientras iones de zinc son dopados y muestran funciones bactericidas y el recubrimiento puede resistir bacteria, esterilización sin contaminar y degradando contaminantes orgánicos del aire.

US20180133688A1 (Adelaide Research and Innovation Pty Ltd) se relaciona a materiales compuestos que tienen una matriz de espuma basada en grafeno porosa que tiene una superficie funcionalizada con uno o más grupos funcionales, grupos funcionales que contienen oxígeno, grupos funcionales que contienen fósforo, grupos funcionales que contienen nitrógeno, donde las micropartículas inorgánicas porosas comprenden o está hechas de tierras diatomeas, zeolitas, sílice, titania, arcilla, carbonatos, magnetita, alumina, ZnO, SnO₂, ZrO₂, MgO, CuO, Fe₂O₃, Fe₃O₄ o sus combinaciones, las nano-partículas de óxido metálico se seleccionan de óxido de hierro, óxido de manganeso, óxido de aluminio, óxido de titanio, óxido de zinc, óxido de oro, óxido de plata, óxido de cobre, óxido de litio, óxido de magnesio, óxido de cerio y sus combinaciones, que son particularmente adecuadas para use en remover especies iónicas de un líquido o gas, entre varias otras aplicaciones.

WO2011033377A2 (Anderson Darren J; Das Anjan; Loukine Nikolai; Norton Danielle; Vive Nano Inc) se refiere a un nanocomposito poroso multifuncional que comprende al menos dos componentes, al menos uno de los cuales es una nanopartícula que comprende un polímero y el otro componente comprende una fase inorgánica, donde la nanopartícula tiene un tamaño en el rango de 1 nm a 20 nm, es resistente a sinterizado a temperatura elevada, puede ser seleccionada de múltiples nanopartículas, y corresponde a una nanopartícula inorgánica estabilizada por polímero, donde el polímero comprende un polielectrolito, el componente de nanopartícula se dispersó uniformemente a través de la fase inorgánica y el otro componente se seleccionado del grupo consistente de carbón amorfo, carbón pirolítico, carbón activado, carbón, ceniza, grafito, fullerenos, nanotubos, diamantes u óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, hidróxidos metálicos mixtos, oxihidroxidos metálicos, oxihidroxidos metálicos mezclados,

carbonatos metálicos, telururos y sales, incluyendo dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de zirconio, óxido de cerio, óxido de magnesio, silica, alumina, óxido de calcio y óxido de aluminio. El nanocomposito multifuncional es un catalizador, particularmente, un fotocatalizador, aún más particularmente, un fotocatalizador cuando se expone a luz visible y después de irradiación, produce hidrógeno. El nanocomposito multifuncional comprende más del 10% en volumen de nanopartículas, más del 30% en volumen de nanopartícula estabilizada con polímero. El nanocomposito multifuncional comprende una fase inorgánica estabilizada por una fase polimérica, donde el componente de nanopartícula es capaz de la sorción de sustancias orgánicas y participar en intercambio iónico y puede remover más de 300 gramos de contaminante cargado desde una solución acuosa por gramo de nanocomposito, siendo particularmente útil para remover arsénico desde agua. El nanocomposito multifuncional comprende al menos un componente capaz de ser separado magnéticamente.

WO2018023112A1 (Univ. Florida) se refiere a un recubrimiento fotocatalizador a luz visible que incluye un óxido metálico en presencia de un contaminante orgánico que absorbe al menos alguna luz visible o incluye un óxido metálico y un absorbente de luz visible auxiliar, donde en la absorción, la degradación de contaminante orgánico ocurre. Los contaminantes pueden ser microbios tales como bacterias, virus u hongos. El óxido metálico es nanopartículas o micropartículas. El óxido metálico puede ser TiO_2 . El recubrimiento puede incluir una tinta auxiliar que tiene una absorbancia de luz en al menos una porción del espectro visible. El recubrimiento puede incluir un agente de suspensión, tal como NaOH. El recubrimiento fotocatalítico a luz visible cubren una superficie de un dispositivo que es comúnmente manipulado o tocado, tales como puertas, perillas, guía o mostrador.

US20150353381A1 (University of Houston System) se refiere a la síntesis, fabricación y aplicación de polímeros de nanocompositos en diferente forma tal como recubrimientos de membranas/filtros, perlas, esponjas porosas, para la remoción de microorganismos, metales pesados, químicos orgánicos e inorgánicos de diferentes fuentes de agua contaminada. Los polímeros de nanocompositos comprenden un material polimérico que comprende uno o más biopolímeros naturales y uno o más co-polímeros; y nanopartículas seleccionadas de carbono, óxidos metálicos o nanohíbridos de carbón y nanopartículas de óxidos metálicos, donde las nanopartículas son incorporadas en el material polimérico para formar una mezcla, que se forma en perlas, coloides, esponjas o hidrogeles.

CN107043521 (Chongqing Zhongding Sanzheng Tech Co Ltd) se refiere a un material catalítico para mejorar el desempeño de limpieza, que incluye materia prima de resina epoxi, dos componentes de poliuretano, resina acrílica, nanomaterial de ZnO o TiO_2 , Ludox, adhesivo para construcción, silicato, atapulgita modificada, caolin calcinado, polvo talco, acoplador de silano

KH 5, rilanit especial, antiespumante, coalescentes, gente de advección, inhibidor de moho, solvente orgánico, pigmento y agua. La adición de Ludox y adhesivo para construcción, no solo aumenta la unión y la capacidad adhesiva del material catalizador, la eficiencia fotocatalítica del dióxido de titanio puede ser significativamente mejorada. El material catalizador resuelve el defecto presente en la fotocatalisis de dióxido de titanio, la función de esterilización hace el recubrimiento y la función de contaminación orgánica en el antibiótico y esteriliza y degrada de forma eficiente el aire libre de contaminación.

CN104327574 (Ocean Univ China) se refiere un material compuesto de micro/nano $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ como catalizador que tiene actividad catalítica fuerte a luz visible en contaminantes orgánicos, que puede ser usado como un agente anti-contaminante para preparar una pintura marina anti-contaminante amigable ambientalmente de alto desempeño, el material compuesto de micro/nano $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ tiene un período de real de adhesión a placa en el mar de 360 días y tiene un excelente desempeño anti-contaminación cuando es comparado con un material Cu_2O puro convencional.

WO2019234463 (Szegedi Tudományegyetem) se refiere a una composición para formar una capa delgada bifuncional sobre un sustrato que tiene actividad superhidrofóbica y fotocatalítica que comprende: (A) partículas fotocatalíticas semiconductoras que pueden ser activadas por luz visible de 2.0% a 9.5% en peso; (B) un vehículo polimérico de energía superficial baja en una cantidad de 0.5 a 8.0% en peso; y (C) a 100% en peso de un medio solvente/de dispersión.

CN107383947 (Jiangyin Tianbang Paint Ltd by Share Ltd) se refiere a un tipo de recubrimiento fotocatalítico nanométrico, que comprende: 10 a 20 partes de óxido de zinc, 20 a 40 partes de dióxido de titanio, 13 partes de metal noble, 34 partes de pino coreano propileno 2 p-nitrofenilo, 10 a 20 partes de tiadiazoles, 56 partes de aldehído vanílico y otros agentes auxiliares, teniendo una partícula ZnO de diámetro de 3-7 nm y TiO_2 , 8-12 nm, teniendo una muy fuerte capacidad redox en presencia de un rayo visible, un desempeño químico estable. El recubrimiento fotocatalítico puede completamente descomponer sustancias orgánicas dañinas como formaldehído, tolueno, dimetilbenceno, amonio, radon, TVOC, contaminante, mal olor, bacterias, virus, microorganismos en CO_2 y H_2O , inocuos, así la característica como contaminante superficial de aire y la limpieza automática lo remueve con desempeño consistente, automático y sin producir un contaminante secundario.

CN109021635 (Shanghai Miru New Material Tech Co Ltd) se refiere a un tipo de agente protector de muralla fotocatalítico que comprende (en partes por peso): 1-5 partes de nano foto-catalizador, 0.2-10 partes de compuesto de fosfato de calcio conteniendo hierro, con concentración de 500-2000 partes de solución de ácido metano-silícónico sódico al 25-35% en peso y 500-3000 partes

de agua. El nano foto-catalizador es 2 o más de dióxido de nano-titanio, óxido de nano zinc, óxido de nano tungsteno y nano pucherita. El agente protector es transparente y puede ser material de superficie para obtener protección hidrofóbica después de recubrir la superficie de un edificio tradicional; el fotocatalizador se genera simultáneamente.

5

CN109370280 (Univ Heilongjiang) se refiere a un recubrimiento fotocatalítico de alto desempeño para purificar aire en una habitación, que comprende: 5-7 g de pigmento, 0.04-0.06 g de polianilina, 0.5-0.7 g de dióxido de nanotitanio, 0.1-0.15 g de polvo de carbón, 250-300 mL de un solvente. El gas contaminante interior puede ser efectivamente removido después que se agrega polianilina y polvo de carbón, reduce la concentración del gas contaminante en un entorno y es seguro.

10

CN102850883 (Yizheng Tongfa Building Curing Materials Factory) se refiere a una pintura de muralla exterior multifuncional nanocatalitica que pertenece al campo técnico de la producción de pintura de muralla exterior, que principalmente comprende una emulsión acrílica, asistentes y un relleno, y se caracteriza por también comprender nano TiO_2 , SiO_2 y un preventivo de moho antimicrobiano. El nano material tiene buena dispersión y estabilidad en la pintura, se agrega la propiedad fotocatalitica sin afectar adversamente su resistencia original al “cracking”, envejecimiento y al clima, con alta tasa de cobertura y alta resistencia a la contaminación. Se puede usar principalmente en edificios, industria y lo similar, y particularmente en murallas exteriores de edificios de altura.

15

20

CN104403450 (Bengbu Jinyu Printing Material Co Ltd) se refiere a una pintura de muralla exterior, que comprende (en partes por peso): 15 a 25 partes de dispersión líquida de nano fotocatalizador, 10 a 20 partes de agua, 5 a 15 partes de dióxido de titanio, 10 a 14 partes de carbonato de calcio pesado, 2 a 4 partes de polvo de talco, 1 a 3 partes de polvo poroso quartz, 0.5 a 1.5 partes de silicato de aluminio, 0.5 a 1.5 partes de agente antiespumante, 0.5 a 1.5 partes de agente humectante, 1 a 3 partes de dispersante, 16 a 20 partes de emulsión de silicona orgánica y 10 a 14 partes de emulsión de ácido acrílico. La pintura de muralla exterior fotocatalitica preparada tiene un buen efecto en uso, es segura y confiable.

25

30

CL202002304 (Comercial Grupo KRC Limitada) se refiere a un aditivo de nanopartículas de Cu-Ag en barnices de sobreimpresión para aplicar en etiquetas, envases, libros, bolsas de papel, entre otros para conferirles propiedades antibacterianas y antivirales para eliminar bacterias o virus en la superficie exterior del producto.

35

Así, el arte previo como se mencionó antes está principalmente basado en el uso de óxido de titanio (TiO_2) y óxido de zinc (ZnO) como fotocatalítico y en caso mínimo, además se usa óxido

de cobre (CuO y Cu_2O). Como opuesto, el presente aditivo descontaminante usa varios componentes fotocatalíticos y catalizadores para incrementar la velocidad de degradación u oxidación e incrementar el espectro de contaminantes a ser tratados.

- 5 El arte previo se relaciona con contaminantes CO_2 y NO_x . Mientras el presente aditivo contaminante es capaz de tratar más de 10 tipos diferentes de contaminantes (CO , CO_2 , NO_2 , NO , SO_2 , H_2S , compuestos orgánicos volátiles (COVs), compuestos orgánicos, virus, bacterias, mohos), que comprenden más de 80% en volumen de todos los contaminantes en la troposfera.
- 10 Así, la presente invención se relaciona con un aditivo descontaminante y desinfectante de alta eficiencia y versátil que comprende nanopartículas de óxido metálico en una matriz de nanopartícula metálica o semi-metálica, preferentemente, en una matriz nanocatalítica metálica o semi-metálica, que es capaz de convertir varios tipos de productos comunes usados para proteger, cubrir o decorar superficies blandas o duras, tales como pinturas, barnices o lo similar,
- 15 en productos descontaminantes y desinfectantes principalmente basados en las propiedades fotocatalíticas de nanopartículas de óxido metálico, y entonces, ser capaces de remover/eliminar contaminantes desde el medio ambiente que rodea la superficie exterior o interior ya sea superficies blandas o duras donde se aplica el producto. Las superficies interiores o exteriores pueden corresponder a superficies de edificios tales como murallas de edificios, recubrimientos
- 20 de edificios, superficies de muebles, superficies de pasamanos de escalera, o cualquier superficie interior o exterior de casas, escuelas, hospitales, edificios, entre otros, así como también superficies industriales como piscinas de decantación, paredes interiores y exteriores de reactores industriales, piezas poliméricas, entre otras. Las superficies blandas pueden corresponder a telas, películas plásticas, membranas de filtro, entre otras. Pero aun el presente
- 25 aditivo descontaminante podría ser agregado a una mezcla asfáltica, un sellante de concreto, un “masterbatch” polimérico, entre otras. El efecto purificante puede también comprender remover/eliminar contaminantes del aire o agua. Además, el presente aditivo descontaminante puede ser preparado como un polvo “ready-to-use”, una solución a ser rociada como un líquido o formulación a ser esparcida en una superficie blanda o dura. El presente aditivo
- 30 descontaminante puede remover/eliminar contaminantes tales como CO , CO_2 , NO , NO_2 , SO_2 , H_2S , COVs, metano, amonio, formaldehído, material particulado, plomo, compuestos aromáticos policíclicos tales como benzopireno, benceno, xileno, trimetilbenceno e hidrocarburos alifáticos, fluoruro de hidrógeno o fluoruro/ácido hidrofúorico de hidrógeno hidratado, cloruro de metileno y clorofluorocarbonos (CFCs), virus, bacterias, mohos, contaminantes orgánicos solubles en
- 35 agua o dispersiones o suspensiones contaminantes orgánicas, entre otras.

Breve Descripción de las Figuras

Figura 1. Gráfico comparative para la eficacia de la remoción de descontaminación entre el presente aditivo descontaminante versus nanopartículas de óxido de titanio (TiO_2) versus una combinación de nanopartículas de TiO_2 y alumina (Al_2O_3).

5 **Figura 2.** Gráfico comparative para la eficacia de la remoción de descontaminación entre nanopartículas de TiO_2 versus una combinación de nanopartículas de TiO_2 y cobre.

Figura 3. Esquema fotocatalítico piloto. A: Mezcla Descontaminante + aire. B: MFC; C: Fotoreactor; y D: GC.

10

Figura 4. Espectro de Reflectancia Difusa de la muestra (rojo) y acrílico (gris).

Figura 5. Transformación de CO y formación de CO_2 por medio de reacción fotocatalítica a una tasa de 140 ml/min con una concentración inicial de CO de 650 ppm.

15

Figura 6. Transformación de CO y formación de CO_2 por medio de reacción fotocatalítica a una tasa de 200 ml/min con una concentración inicial de CO de 300 ppm.

Figuras 7A-7L. Transformación de CO y formación de CO_2 por placa.

20

Figura 8. Espectro de reflectancia Difusa de las muestras como una función de la longitud de onda.

Figuras 9A y 9B. Espectro de Reflectancia Difusa de muestras, separadas por tendencias esperadas.

25

Figura 10. Espectro de Absorción de Kubelka-Munk como función de la longitud de onda.

Figuras 11A-11J. Curvas de la función Kubelka-Munk como una función de la energía. La línea roja muestra el valor de E_g .

30

Figura 12. Espectro de Reflectancia Difusa y Espectro de Kubelka-munk muestra 1.

Figuras 13A-13C. Resultados de degradación de azul de metileno para tinta blanca (Fig. 13A), tinta metálica (Fig. 13B) y pintura de cuero (Krosta, Fig. 13C). A = control, B = 0.1%, C = 0.3%

35

Figuras 14A-14F. Absorción Rosa de Bengala a diferentes valores de pH libre de aditivo de la presente invención (Fig. 14A) y absorción Rosa de Bengala a diferentes valores de pH para

adhesivo/sellante con el presente aditivo (Fig. 14B). Rosa de Bengala foto-degradación en adhesivo/sellante a pH 3 con (Photio I y Photio II) y libre del presente aditivo (Fig. 14C), a pH 5.5 con (Photio I y Photio II) y libre del presente aditivo (Fig. 14D), a pH 6.9 con (Photio I y Photio II) y libre del presente aditivo (Fig. 14E) y a pH 11 con (Photio I y Photio II) y libre del presente aditivo (Fig. 14F).

Figuras 15A-15F. absorción de azul de metileno a diferentes valores de pH libre del aditivo de la presente invención (Fig. 15A) y absorción de azul de metileno a diferentes valores de pH para adhesivo/sellante con el presente aditivo (Fig. 15B). La foto-degradación de azul de metileno en adhesivo/sellante a pH 3 con (Photio I y Photio II) y libre del presente aditivo (Fig. 15C), a pH 5.5 con (Photio I y Photio II) y libre del presente aditivo (Fig. 15D), a pH 6.9 con (Photio I y Photio II) y libre del presente aditivo (Fig. 15E) y a pH 11 con (Photio I y Photio II) y libre del presente aditivo (Fig. 15F).

Figura 16. Absorción de azul de metileno a diferentes valores de pH en presencia del presente aditivo. Mezcla del polvo sellante (P) están presente a diferentes concentraciones y dispersiones (1%, 5%, 10% y 15%), y el sellante fue diluido (10%) en dispersión.

Figuras 17A-17F. Absorción de Rodamina a diferentes valores de pH libre del aditivo de la presente invención (Fig. 15A) y absorción de rodamina a diferentes valores de pH para adhesivo/sellante con el presente aditivo (Fig. 15B). Foto-degradación de azul de metileno en adhesivo/sellante a pH 3 con (Photio I y Photio II) y libre del presente aditivo (Fig. 15C), a pH 5.5 con (Photio I y Photio II) y libre del presente aditivo (Fig. 15D), a pH 6.9 con (Photio I y Photio II) y libre del presente aditivo (Fig. 15E) y a pH 11 con (Photio I y Photio II) y libre del presente aditivo (Fig. 15F).

Figuras 18A-18F. Absorción de metilo de naranja a diferentes valores de pH libre del aditivo de la presente invención (Fig. 15A) y absorción de metilo de naranja a diferentes valores de pH para adhesivo/sellante con el presente aditivo (Fig. 15B). Foto-degradación de azul de metileno en adhesivo/sellante a pH 3 con (Photio I y Photio II) y libre del presente aditivo (Fig. 15C), a pH 5.5 con (Photio I y Photio II) y libre del presente aditivo (Fig. 15D), a pH 6.9 con (Photio I y Photio II) y libre del presente aditivo (Fig. 15E) y a pH 11 con (Photio I y Photio II) y libre del presente aditivo (Fig. 15F).

Figuras 19A-19C. Gráficos colorimétricos – Degradación AM en cemento con Sika® Antisol® con y sin el presente aditivo. Fig. 19A DL versus tiempo. Fig. 19B Da versus tiempo. Db versus tiempo. A = control, B = presente aditivo.

Figura 20. Resultados de Degradación AM en película con Sika® Antisol®, Control (negro) y Sika® Antisol® + el presente aditivo, P1% (Rojo).

Figura 21. Resultados de Degradación AM en película con Sika® Antisol®, Control (negro), y Sika® Antisol® + el presente aditivo, P1% (Rojo).

Figura 22. Resultados de Degradación AM en película con Sika® Antisol®, Control (negro), Sika® Antisol® + el presente aditivo 0,1% (Rojo), Sika® Antisol® + el presente aditivo 0.5% (azul), Sika® Antisol® + el presente aditivo 1% (verde).

Figura 23. Resultados de degradación AM en suspensión de PLA, control (negro), 0.3% el presente aditivo (rojo) y 3% el presente aditivo (azul).

Figuras 24A and 24B. Evolución parámetro dB versus tiempo para AM (Fig. 24A) y Rodamina B (Fig. 24B)

Figuras 25A-25H. Temperatura ambiente versus línea base – gris claro y presente aditivo – gris oscuro (Fig. 25A), Humedad versus línea base – gris claro y presente aditivo – gris oscuro (Fig. 25B), PM1 versus línea base – gris claro y presente aditivo – gris oscuro (Fig. 25C), PM2.5 versus línea base – gris claro y presente aditivo – gris oscuro (Fig. 25D), PM10 versus línea base – gris claro y presente aditivo – gris oscuro (Fig. 25E), CO versus línea base – gris claro y presente aditivo – gris oscuro (Fig. 25F), CH₄ versus línea base – gris claro y presente aditivo – gris oscuro (Fig. 25G), NO versus línea base – gris claro y presente aditivo – gris oscuro (Fig. 25H).

Figuras 26A-26E. Banda prohibida TiO₂ (T, Fig. 26A), ZnO (Z, Fig. 26B), Al₂O₃ (A, Fig. 26C), CuO (CO, Fig. 26D) y Cu (C, Fig. 26E).

Figuras 27A y 27B. Una primera y Segunda evaluación de combinación de nanopartículas, como TiO₂ (T), T + ZnO (Z), T + CuO (CO), T + Al₂O₃ (A), T + Cu (C), Z, Z + T, Z + CO, Z + A, Z + C.

Figuras 28A y 28B. Imágenes de gota de agua en la superficie preparada con ácido oleico para evaluar el ángulo de contacto usando software ImageJ.

Descripción Detallada de la Invención

El presente descontaminante y descontaminante versátil/amplio espectro y alta eficiencia comprende nanopartículas de óxido metálico en una matriz de nanopartícula metálica o semi-metálica, preferentemente, en una matriz nanocatalítica metálica o semi-metálica, preferentemente, en una matriz metálica o semi-metálica, y bajo presencia de o sometida a

radiación UV, una degradación continua de gases contaminantes es promovida, siendo tales gases contaminantes, aquellos emitidos por cualquier tipo de fuente industrial o invernadero. El aditivo descontaminante y desinfectante de amplio espectro y alta eficiencia puede ser usado en productos comunes para proteger, recubrir o decorar superficies blandas o duras que lo convierten en un descontaminante y desinfectante de superficies sin afecta adversamente la físico-química deseada del producto original en que se agrega el presente aditivo. También, el presente aditivo descontaminante y desinfectante puede remover/eliminar contaminantes orgánicos de una masa líquida en contacto con una superficie dura o blanda tratada con un producto protector común al que el presente aditivo descontaminante y desinfectante ha sido agregado. Aun mas el presente aditivo descontaminante y desinfectante podría ser agregado en una mezcla asfáltica, sellante de concreto, "masterbatch" polimérico, entre otras.

También, el presente aditivo descontaminante y desinfectante después de ser agregado en un producto común de protección de cualquier tipo de superficies, permite obtener un producto protector de descontaminante y desinfectante de autolimpieza para superficies; un anticorrosivo, el producto descontaminante y desinfectante que protege superficies o un producto descontaminante y desinfectante que protege superficies de disipación reducida al calor.

El presente aditivo descontaminante y desinfectante comprende 4 nanopartículas de óxido metálico fotocatalítico: TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 y CuO . Los óxidos metálicos están presentes en una proporción TiO_2 : ZnO : Al_2O_3 : CuO de 0 - < 50: 0 - < 50: 0 - < 50: 0 - < 20, respectivamente. Preferentemente, las nanopartículas de óxido metálico están presentes en una proporción TiO_2 : ZnO : Al_2O_3 : CuO de 35: 30: 15: 15-3, respectivamente. Las nanopartículas de óxido metálico tienen el siguiente rango de tamaño de nanopartícula: ZnO , de 10 nm a 150 nm, preferentemente, de 10 nm a 100 nm; Al_2O_3 , 10 nm a 150 nm, preferentemente, de 10 nm a 100 nm; TiO_2 , 10 nm a 150 nm, preferentemente de 10 nm a 30 nm; y CuO , de 10 a 150 nm, preferentemente de 40 nm a 60 nm. El trióxido de aluminio (Al_2O_3) se selecciona de $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$. El dióxido de titanio se selecciona de TiO_2 , fase anastasa. Preferentemente, 99.99% nanopartículas de Al_2O_3 teniendo un tamaño en el rango de 10 nm a 100 nm. Preferentemente, 99.99% nanopartículas de TiO_2 teniendo un tamaño en el rango de 10 nm a 30 nm.

Mientras la matriz de nanopartículas metálicas o semi-metálicas, preferentemente, la matriz nanocatalizadora metálica o semi-metálica, es preferentemente seleccionada de una matriz de nanocobre teniendo un tamaño de partícula < 100 nm. Preferentemente, 99.99% nanopartículas de Cu teniendo un tamaño < 100 nm. La proporción de nanopartículas de óxido metálico a matriz de nanometal es como sigue: TiO_2 : ZnO : Al_2O_3 : CuO : Cu es 0 - < 50: 0 - < 50: 0 - < 50: 0 - < 20: 0 - < 20. Preferentemente, la proporción de nanopartículas de óxido metálico a matriz de nanometal es como sigue: TiO_2 : ZnO : Al_2O_3 : CuO : Cu is 35: 30: 15: 15-3: 5.

Se debiera notar que el contenido de la matriz de nanopartículas metálicas o semi-metálicas, preferentemente, el contenido de la matriz nanocatalizadora metálica o semi-metálica puede variar dependiendo de la naturaleza del producto común de protección al cual el presente aditivo
5 descontaminante y desinfectante se agrega, por ejemplo una pintura a estar en contacto con agua o un barniz a estar en contacto con un solvente, entre otros.

Además, la matriz de nanopartículas metálicas o semi-metálicas, preferentemente, la matriz nanocatalizadora metálica o semi-metálica puede ser seleccionado de nanocobre, nanoplata,
10 nano-oro, entre otras. Más aún, la matriz nanocatalizadora podría ser también grafeno o un material derivado de grafeno, entre otras.

Opcionalmente, el presente aditivo descontaminante puede además comprender un superplastificante, que puede ser seleccionado de un surfactante aniónico que tiene grupos
15 funcionales seleccionados de hidroxilo, sulfonato o carboxil; reductores de plastificantes/agua teniendo un poder de reducción dentro del rango porcentual de 5-12%, que puede ser seleccionado de lignosulfonatos o ácidos hidroxicarboxílicos modificados; reductores de superplastificantes/agua teniendo una alta actividad reductora dentro un valor porcentual >12%), que puede ser seleccionado de sales condensadas de naftalensulfonato y formaldehído (SNF);
20 sales condensadas de melamina y formaldehído sulfonato (SMF); polímeros de síntesis vinílica y/o poliéteres de policarboxilato (PCE). Preferentemente, el superplastificante es un superplastificante basado en policarboxilato.

El superplastificante puede ser usado aún en una cantidad porcentual > 0% para mejorar el
25 efecto descontaminante y desinfectante del presente aditivo.

El presente aditivo descontaminante y desinfectante puede ser agregado en un producto común de protección en una cantidad porcentual de > 0 a 25% p/p (aditivo/producto), preferentemente de 0.1 a 15% p/p (aditivo/producto), más preferentemente de 0.1 a 6% p/p (aditivo/producto). La
30 proporción aditivo: producto puede ser reducida sin afectar adversamente las propiedades descontaminantes y desinfectantes cuando el presente aditivo además comprende un superplastificante. Por ejemplo, una conversión sobre 45% a gases CO y CO₂ fue medida en placas (9.5 cm x 10 cm) tratadas con una pintura que contiene el presente aditivo descontaminante y desinfectante.

Además, en base a experimentos que usan colorantes orgánicos (metilo de naranja) como contaminante orgánico en una solución líquida (agua) dentro de un contenedor teniendo paredes
35 internas tratadas con una pintura a la que el presente aditivo descontaminante y desinfectante

fue agregado, un rendimiento descontaminante (remoción) del contaminante orgánico de la solución acuosa contaminada fue alcanzada.

El presente aditivo descontaminante y desinfectante después de irradiada con luz UV en un rango de longitud de onda de 190 nm y 380 nm, promueve la degradación sinérgica y/o captura de gases efecto invernadero, gases contaminantes locales o lo similar que rodea las superficies interiores o exteriores, blandas o duras, tratadas con un producto común de protección al cual el presente aditivo descontaminante y desinfectante fue agregado. Así como también, virus, bacteria, mohos o cualquier microorganismo puede ser removido/eliminado de superficies, interiores o exteriores, blandas o duras, después de ser tratadas con un producto común de protección al cual el presente aditivo descontaminante y desinfectante fue agregado.

De forma similar, el presente aditivo descontaminante y desinfectante después de irradiado con luz UV a una longitud de onda de 190 nm y 380 nm, promueve una degradación sinérgica y/o captura de contaminantes orgánicos suspendidos, disueltos o lo similar, en una masa de líquido/solución que está en contacto con la superficie blanda o dura tratada con un producto común de protección al cual el presente aditivo descontaminante y desinfectante es agregado.

Además, los gases contaminantes o líquidos/soluciones orgánicas pueden ser degradadas y/o capturadas en la superficie de una mezcla asfáltica, un sellante de concreto, un "masterbatch" polimérico, entre otros, a los que el presente aditivo descontaminante y desinfectante es agregado.

Bajo ambientes húmedos normales, el presente aditivo descontaminante y desinfectante promueve un proceso de oxidación avanzado en la superficie tratada con un producto común de protección al cual el presente aditivo descontaminante y desinfectante es agregado, donde los contaminantes gaseosos tales como óxido nitroso, dióxido de azufre, monóxido de carbono y dióxido de carbono son convertidos en compuestos inertes, donde una parte es absorbida por el presente aditivo descontaminante y desinfectante y otra parte es liberada al ambiente pero sin representar un problema para la salud humano o el medio ambiente.

La eficacia del presente aditivo descontaminante y desinfectante fue probada a nivel de laboratorio en líquidos orgánicos (azul de metileno y metilo de naranja), obteniendo una remoción sobre 90%. También, fue probada la remoción de CO por medio de un reactor cilíndrico cerrado internamente cubierto con una pintura con el presente aditivo de agregados de nanopartículas de óxido metálica y usando lámparas UVC, alcanzando una reducción de 90% en menos de 6 horas. Además, fue probada la conversión de los gases CO y CO₂ en placas (9.5 cm x 10 cm) tratadas con una pintura a la cual el presente aditivo descontaminante y desinfectante fue

agregadas, y esta conversión fue comparada contra el presente aditivo descontaminante y desinfectante que además comprende un superplastificante de eter-policarboxilato y nanopartículas de óxido metálico aisladas o mezcladas con una combinación que tiene menos que las nanopartículas de óxido metálico antes mencionadas. También, se realizó una
5 comparación a diferentes proporciones (p/p) de aditivo: producto.

Para ensayos experimentales se usó una solución de metilo de naranja que tienen una concentración inicial de $14,6 \times 10^{-3}$ mg/ml. Para las pruebas, un proceso de Fenton Fotocatalítico fue implementado para activar las placas que tienen un área de $0,01 \text{ m}^2$ y están recubiertas con
10 una pintura a la que se agregó 0.1% y 10% de: 1) el presente aditivo, 2) TiO_2 , 3) $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$, 4) $\text{TiO}_2 + \text{Cu}$. El procedimiento de activación se realizó con una lámpara UV de 40W sumergida en una solución de metilo de naranja mientras la eficacia en remover el contaminante (metilo de naranja) fue medido por espectroscopia UV-vis y análisis de gráficos de imagen para determinar la variación de la concentración de metilo de naranja en el tiempo.

15 Como muestra la Figura 1, comparadas la remoción (mg/L/min) basada en la presente invención, TiO_2 y $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$, cuando se usó TiO_2 y Al_2O_3 la eficacia de remoción mejoró de manera importante y la concentración de metilo de naranja descendió de 10 mg/L a 4 mg/L. Los resultados con TiO_2 fueron similares. Pero el presente aditivo es aún mejor.

20 Las Tablas 1 y 2 de abajo, resumen los resultados antes mencionados que son ilustrados en las Figuras 1 y 2, respectivamente.

Tabla 1

Tiempo Min	Presente aditivo	TiO ₂	Al ₂ O ₃ -TiO ₂
	Concentración de Metilo de naranja 10 ⁻³ mg/ml	Concentración de Metilo de naranja 10 ⁻³ mg/ml	Concentración de Metilo de naranja 10 ⁻³ mg/ml
0	14.60	14.60	14.60
10	14.02	14.52	14.45
20	13.82	14.44	14.17
30	13.14	14.06	13.83
40	8.25	12.92	10.81
50	4.91	11.63	7.78
60	0.74	10.37	5.35
70	0.10	9.82	4.13

La Figura 2 muestra un gráfico de remoción para TiO₂ y un agregado Cu + TiO₂, donde el último mejora de manera importante la eficiencia de remoción y la concentración de metilo de naranja se redujo de 10 mg/L a 8 mg/L. El resultado de TiO₂ es similar.

Tabla 2

Tiempo Min	TiO ₂	TiO ₂ +Cu
	Concentración Metilo de naranja 10 ⁻³ mg/ml	Concentración Metilo de naranja 10 ⁻³ mg/ml
0	14.60	14.60
10	14.53	14.02
20	14.12	13.75
30	13.96	13.32
40	12.81	11.96
50	11.61	10.32
60	10.37	9.03
70	9.83	8.12

Una modalidad alternativa de la invención comprende un aditivo descontaminante y desinfectante que tiene la siguiente composición (p/p): 35% TiO₂ (anatasa), 30% ZnO, 15% Al₂O₃ (fase gama), 15% CuO y 5% Cu, y la misma fue aplicada en una concentración (p/p) de 0.5-6% en una pintura comercial para producir una pintura descontaminante de alta eficiencia.

Ejemplos

Ejemplo 1: Adición en una pintura

Un aditivo en polvo de nanopartículas de óxido metálico teniendo un tamaño de nanopartícula promedio en el rango de 10 nm a 80 nm se agrega en un contenedor que tiene una matriz nanometálica relacionada con la pintura (agua o solvente) a la que se agrega el presente aditivo. Luego, el aditivo en polvo se mezcla con pintura en el rango de 0.5% p/p a 20% p/p a una temperatura de 20°C bajo una campana extractora. Particularmente, 1% p/p del polvo es agregado a una pintura acrílica (basada en solvente), teniendo el polvo una composición de: 35% p/p TiO₂ (fase anastasa), 30% p/p ZnO, 15% p/p Al₂O₃ (fase gama), 15% p/p CuO y 5% p/p Cu.

Ejemplo 2: Adición en plástico

Un aditivo en polvo de nanopartículas de óxido metálico es agregado a un masterbatch que corresponde a una mezcla de resina fluidizada a alta temperatura para obtener una concentración final entre 1% p/p a 35% p/p. Después, el masterbatch es agregado en una matriz polimérica a una temperatura de 150°C a 280°C, y un filamento es obtenido, que puede ser directamente usado para elaborar un producto final.

Pruebas PLA

El comportamiento fotocatalítico del presente aditivo en PLA (Biopolimero de Ácido Poliláctico) fue evaluado. Primero, el presente aditivo se usa como mezcla de nanopartículas en agua junto con un dispersante basado en polisorbato o cualquier otro dispersante que puede estar asociado óptimamente al producto final. El PLA es un biopolimero usado para impresión 3D, que se obtiene de residuos agronómicos a ser aplicados a contenedores, recubrimientos, entre otros. El presente aditivo es agregado a PLA usando 2 vías. Una primera vía, usando una disolución y una modificación con cloroformo. Una segunda vía que corresponde a una modificación superficial con acetato de etilo. La muestra control es PLA sometido a un proceso de disolución y reconstitución. La muestra 1 es PLA sometido a un proceso de disolución con 0.0030 g del presente aditivo (polvo). La muestra 2 es PLA sometido a un proceso de disolución con 0.030 g del presente aditivo (polvo). Las pruebas de actividad fotocatalítica están basadas en la norma ISO 16780. La norma ISO 16780:2010 especifica un método para determinar la actividad fotocatalítica de superficies por la degradación de azul de metileno (AM) en solución acuosa usando radiación UV no natural UV y caracteriza la capacidad de las superficies fotoactivas para degradar las moléculas orgánicas disueltas.

Degradación Azul de metileno, UV-VIS

La degradación de azul de metileno fue estudiada en la superficie de las muestras de PLA suspendidas en una solución colorante. Después de someter a radiación, una solución colorante es degradada, perdiendo color y tornándose transparente a lo largo de la exposición en el tiempo.

La reacción de degradación puede ser catalizada en presencia de un material fotocatalítico y una degradación ocurre en un tiempo menor comparado a estar libre del catalizador. La vía de suspensión es usada. Para evaluar 1 g PLA conminutado (partes pequeñas) es agregado en un recipiente para luego agregar 25 mL de azul de metileno (0.02 mM). La mezcla es acondicionada a oscuridad a 400 rpm, 30 minutos ya que no se espera absorción desde el material. 1g de filamentos de PLA son agregados a 20 g cloroformo y agitados esporádicamente para que reaccionen. Una vez disuelto, el PLA es depositado en una placa Petri de vidrio donde todo el contenido es disuelto. La muestra se seca por al menos 6 horas o más hasta solidificar. Para modificar, el presente aditivo es agregado para alcanzar la concentración deseada y es esporádicamente agitada para distribuir el presente aditivo en la matriz. Una vez disuelto, dispersado y depositado homogéneamente, el PLA generado y las muestras de PLA + el presente aditivo, la película polimérica de vidrio es desprendida y conminutada previo a ser usada en los siguientes ensayos. Entonces las muestras son contactadas con un colorante bajo agitación constante y radiación UVC, donde la descomposición del colorante se observa como una reducción en la absorbancia, que refleja la presencia del fotocatalizador. 1 g de muestra es desprendida de la película y se conminuta en hojuelas o lo similar y se conduce a un recipiente (100 ml). 1 g de PLA modificado con el presente aditivo proveniente de una película seca es agregado a un recipiente (100 ml) como se describió antes. 25 ml de solución de azul de metileno (0.02 mM) se agregó a las muestras preparadas, que luego se sometieron a oscuridad por 30 min, agitación a 400 rpm, y si la decoloración ocurría la solución era cambiada después de filtrarla con un papel filtro y descartarla para recuperar un material sólido que permanece en el papel filtro. Si la solución no cambia notoriamente de color los cambios de absorbancia son evaluados por espectroscopia UV visible por 30 minutos con solución fresca. Si la absorbancia no varía más allá del 10% de la muestra está lista para evaluación de fotodegradación. Las luces UVC están encendidas bajo constante agitación. La distancia entre muestra y lámparas es 20 cm. La absorbancia se mide a 1 hora y 2 horas. Los puntos son agregados dependiendo de la muestra. Los gráficos $(A/A_0) \cdot 100$ son generados para observar un cambio normalizado de absorbancia inicial (A_0) versus tiempo de radiación time (A), contrastando los resultados entre control y muestras con el presente aditivo. La Tabla 3 muestra los resultados de variación $(A/A_0) \cdot 100$ para muestras (control, 0.3% y 3% del presente aditivo) después de 0, 1, 2 y 3 horas. La Figura 23 muestra los resultados.

Tabla 3: Resultados de degradación AM en suspensión, PLA y PLA + presente aditivo (0.3% y 3%)

t (h)	Control		0,3%		3%	
	Promedio	SD	Promedio	SD	Promedio	SD
0	100%	0%	100%	0%	100%	0%
1	107%	2%	100%	2%	97%	1%

2	104%	5%	99%	2%	97%	5%
3	105%	1%	99%	3%	92%	4%

La Figura 23 muestra que la absorbancia para el control varia a valores mayores que los iniciales mientras después se agrega el presente aditivo, la degradación de la absorbancia inicial es hasta $92 \pm 4\%$ (incluyendo el presente aditivo al 3%).

5

La variación de la absorbancia puede permitir cuantificar la concentración del colorante y después de ser aplicado la radiación del colorante se descompone debido a su naturaleza. En presencia de un catalizador, la velocidad de reacción se incrementa mientras en la ausencia del catalizador, un efecto aislado se observa. Después de ser agregado el presente aditivo a PLA, una degradación mayor de azul de metileno se alcanza comparado a PLA sin modificar, evidenciando una reacción catalizada y un material teniendo capacidad potencial de descontaminación. Después de ser agregado el presente aditivo (3%) en la matriz de PLA se obtiene un material fotocatalítico, dispuesto como película, que puede ser capaz de degradar azul de metileno en una solución que reduce su absorbancia de 100% a $92 \pm 4\%$ después de someterlo a 3 horas de radiación UVC mientras el PLA libre del presente aditivo muestra un incremento en la absorbancia inicial, alcanzando hasta $105 \pm 1\%$. Así, una degradación mayor de azul de metileno ocurre para PLA + el presente aditivo, demostrando que el dopaje confiere actividad fotocatalítica bajo radiación UVC. De hecho, un incremento mayor de degradación ocurre en presencia del presente aditivo a 3% bajo luz UVC y agitación constante (400 rpm).

20

Ejemplo 3: Efecto fotocatalítico en placas

Pruebas CO

Un piloto fotocatalítico fue diseñado como muestra la Figura 3. Se usan dos flujómetros masicos (MFC), una reserva, un criostato y un balón de lavado de gas para control de la humedad de flujo ambiente y un detector de conductividad de cromatografía térmica gaseosa (GC-TCD) para analizar la composición del gas en continuo. Un conjunto de válvulas de 3 vías como “bypass” permite el monitoreo de la concentración de contaminante que entra al fotoreactor. Bulbos Xenon 35W teniendo emisiones dentro dentro del rango de 330-680 nm son localizados a 18 cm de distancia del fotoreactor.

30

A continuación, en la Tabla 4 se indican las muestras, con la sola excepción que se indique otra otra definición.

Tabla 4 Composición of the samples

Componente/placa	1	A	B	C	D	E*	F*	G*	H*	I*
TiO ₂	35%	35%	35%	35%	35%	2.63 g	2.63 g	2.63 g	2.63 g	2.63 g
ZnO	30%	30%	30%	30%	30%	-	-	2.23 g	-	-

Al ₂ O ₃	15%	15%	15%	15%	15%	-	-	-	1.13 g	-
Cu	5%	5%	5%	5%	5%	-	0.38 g	-	-	-
CuO	15%	15%	3%	15%	15%	-	-	-	-	1.13 g
Superplastificante basado en Eter policarboxilato	-	5 mg	-	-	-	-	-	-	-	-

* el presente aditivo descontaminante fue agregado a la pintura para generar una masa total de 50 g

Antes de determinar el desempeño fotocatalítico a las muestras, se estudiaron las propiedades ópticas para establecer una longitud de onda para absorber energía, un rango de emisión del bulbo a ser usado y la banda prohibida entre la valencia y bandas de conducción del material bajo estudio. La Figura 4 muestra el espectro de reflectancia difusa (%) de la muestra y el material acrílico a ser usado en el fotoreactor, y el presente aditivo descontaminante muestra 2 bandas, una primera banda localizada en la zona visible mayor y cerca a IR (465–785 nm) teniendo un máximo de 680 nm, y una segunda banda localizada en la zona UV (390-230 nm) que tiene un máximo de absorción a 350 nm. La segunda banda muestra una forma típica de semiconductor. En consecuencia, la energía suficiente ha sido absorbida para generar especies radicales dentro del fotoreactor que son capaces de oxidar el material del entorno.

Previamente, se preparó un “stock”/reserva que consiste de una mezcla de contaminante de aire diluido. El “stock”/reserva es un cilindro de 300 mL, que puede ser presurizado hasta 1800 psi a temperatura ambiente. Para preparar la reserva, se realiza un primer vacío por 10 minutos dentro de un equipo (3flex, Micromeritics). Este equipo puede cuidadosamente dosificar una presión por un contaminante deseado, y se obtiene una concentración de aprox. 0.3-1% aire, y luego, se ajustó a una presión total de 80-85 bares con aire puro extra agregado directamente desde el cilindro equipado con un nanómetro. Subsecuentemente, la reserva se conecta al piloto (Figura 3) en un nanómetro para expandir el gas en la reserva a temperatura ambiente. El aire pasa a través del saturador en el criostato, que está a 5°C, y entonces el aire saturado con 6.5449 mm Hg de agua resulta correspondiente a 27.5% de humedad relativa a 25°C.

La Figura 5 muestra como la concentración de CO decrece gradualmente con el tiempo de reacción. Como opuesto a la concentración de CO₂ aumenta con el tiempo de reacción. Sin embargo, el CO₂ no aumenta tanto como disminuye el CO. De hecho, el aumento de CO₂ es mayor a la disminución del CO. Aunque después de 4 horas el CO₂ tiende a disminuir, sugiriendo – sin adherirse a ninguna teoría, que probablemente, una parte del CO₂ podría estar siendo transformado a carbonato. La Figura 5 también muestra que no se alcanzan estados estacionarios por la reacción en las condiciones de flujo.

La Figura 6 muestra los resultados obtenidos en un segundo ensayo con 300 ppm CO y un flujo total de 200 ml/min. Se debiera notar que el pasaje de la mezcla en la oscuridad en las placas

no reduce significativamente la concentración de CO en la mezcla, sugiriendo – sin adherirse a ninguna teoría, que el gas no es absorbido en la superficie de las placas. Después de la irradiación, se observa un descenso de alrededor de 42% en relación a la mezcla sin irradiación. También, se debiera notar que después de 3 h de fotoreacción se alcanza un pseudo estado estacionario, que confirma que las placas son fotoactivas, siendo consecuentes con los resultados de la Figura 5. En otras palabras, en esta Figura, se observa que el CO₂ fue detectado en la mezcla de alimentación en condiciones de oscuridad, que pueden ser atribuidas - sin adherirse a ninguna teoría, a impurezas (CO₂) a nivel ppm en la mezcla de aire y/o CO₂ adsorbido en agua. A pesar de lo anterior, en la concentración inicial de CO₂, la Figura 6, se observa un leve aumento de CO₂ cuando la luz está encendida, entonces la concentración de CO₂ disminuye significativamente. Los comportamientos sugieren – sin adherirse a ninguna teoría, que probablemente una parte de CO₂ se oxida a carbonato como también sugiere la primera prueba.

Así, el fotoreactor según se diseñó, permite la cuantificación de CO y CO₂ por medio de placas que son fotocatalíticamente activas para eliminar CO bajo irradiación de bulbos de xenón.

Además, se probó la capacidad fotocatalítica de 5 conjuntos de placas con diferentes concentraciones del presente aditivo y otros elementos fotocatalíticos. (Geometría de cada placa: 9.5 cm x 10 cm)

Tabla 5 – Composición y contenido de muestras usada para validar

Muestra	A**	B**	C**	D**	E**
Contenido	El presente aditivo (15%p/p)	Compuesto fotocatalítico 1 (TiO ₂) (15%p/p)	Compuesto fotocatalítico 1 (TiO ₂) + compuesto 2 (Cu) (15%p/p)	El presente aditivo (1%p/p)	El presente aditivo (0.5%p/p)

Tabla 5 muestra la concentración media inicial de CO durante el “bypass” (BP) tanto como la concentración promedio obtenida una vez que la conversión se estabiliza (ON) por placa, los datos de CO₂ también se agregan. El tiempo de estabilización fue diferente por placa. La Tabla 6 muestra la evolución por gas versus tiempo según fase de reacción: “bypass” (flujo que no pasa a través de fotoreactor), OFF (flujo pasa a través del fotoreactor para "oscuro"), ON (fotoreactor en operación).

Tabla 6 – Conversión de CO y concentraciones por muestra

Muestra	A**	B**	C**	D**	E**
BP (CO) ppm	299	305	304	306	308
BP (CO ₂) ppm	169	175	143	214	277
ON (CO) ppm	168	238	248	231	266
ON (CO ₂) ppm	187	190	147	330	216
Conversión (%)	44	22	19	25	14

La Tabla 6 muestra la conversión de CO calculado como la tendencia final de una concentración de CO (ON) usando la siguiente ecuación (Ec. 1):

$$5 \quad \text{Conversión (\%)} = (\text{BP (CO)} - \text{ON (CO)}) / \text{BP (CO)} \times 100 \quad \text{Ec. 1}$$

Así, la placa A** mostró una mejor conversión a CO, seguida por las placas D**, E**, B** y C**. Específicamente, la placa que tienen el presente aditivo mostró una ventaja comparada con las placas que tienen el compuesto fotocatalítico 1 (TiO₂) y compuesto fotocatalítico 1 (TiO₂) + compuesto 2 (Cu). Además, las placas que tienen el presente aditivo (1% p/p) muestran un desempeño superior performance comparado con las placas con el compuesto fotocatalítico 1 y compuesto fotocatalítico 1 + compuesto 2 teniendo una concentración 15 veces mayor al compuesto fotocatalítico. Finalmente, se observó una disminución en la capacidad oxidativa del presente aditivo versus concentración (0.5% p/p; 1% p/p y 15% p/p). En consecuencia, las placas teniendo el presente aditivo son fotocatalíticamente activas para remover CO bajo irradiación con lámpara de Xenon. Además, el comportamiento de la evolución de CO₂ sugiere que una oxidación de CO₂ a carbonato podría haber ocurrido.

Pruebas SO₂

20 Siguiendo la misma metodología se realizaron las pruebas de CO, SO₂.

Tabla 7 – Composición y contenido de muestras usadas para validar.

	A***	B***	C***	D***	E***
Contenido	El presente aditivo (15% p/p)	Compuesto fotocatalítico 1 (TiO ₂) (15% p/p)	Compuesto fotocatalítico 1 (TiO ₂) + compuesto 2 (Cu) (15% p/p)	El presente aditivo (1%p/p)	El presente aditivo (0.5% p/p)

La Tabla 7 muestra la concentración (promedio) inicial de SO_2 durante el "bypass" (BP) así como la concentración (promedio) de SO_2 obtenida después de estabilizada la conversión (ON). Cada placa muestra un tiempo diferente de estabilización. La Tabla 8 muestra la evolución por gas versus tiempo según fase de reacción: "bypass" (flujo que no pasa a través de fotoreactor), OFF (flujo pasa a través del fotoreactor para "oscuro"), ON (fotoreactor en operación).

Tabla 8 – Conversión de SO_2 y concentración por placa.

Muestra	A***	B***	C***	D***	E***
BP (SO_2) ppm/min	484	517	563	608	514
ON (SO_2) ppm/min	368	459	507	528	470
SO_2 convertido, ppm/min	0.08	0.009	0.009	0.012	0.007
Conversión (%)	24%	11%	10%	13%	9%

La Tabla 8 también muestra la conversión de SO_2 calculado de una tendencia final para la conversión de SO_2 (ON) usada Ec. 1, pero SO_2 en lugar de CO.

Así, las placas que tienen el presente aditivo son fotocatalíticamente activas para eliminar SO_2 bajo irradiación de lámpara de Xenon. Además, el comportamiento para la evolución de SO_2 sugiere que una oxidación de SO_2 a SO_4^{2-} y SO_3^{2-} podría haber ocurrido.

Pruebas CH_4

Siguiendo la misma metodología hechas para las pruebas de CO, CH_4 .

Tabla 9 – Composición y contenido de muestras usadas para validar.

	A****	B****
Contenido	El presente aditivo (15%p/p)	El presente aditivo (1%p/p)

La Tabla 9 muestra la concentración inicial (promedio) de CH_4 durante "bypass" (BP) así como la concentración (promedio) de CH_4 obtenida después de estabilizada la conversión (ON). Cada placa muestra un tiempo diferente de estabilización. La Tabla 10 muestra la evolución por gas versus tiempo según fase de reacción: "bypass" (flujo que no pasa a través de fotoreactor), OFF (flujo pasa a través del fotoreactor para "oscuro"), ON (fotoreactor en operación).

Tabla 10 – Conversión CH_4 y concentración por placa.

Muestra	A****	B****
BP (CH_4) ppm/min	434	446
ON (CH_4) ppm/min	345	377

CH ₄ ppm/min	Convertido	89	69
Conversión (%)		21	15

La Tabla 10 también muestra la conversión de CH₄ calculada desde una tendencia final a la conversión de SO₂ (ON) usada Ec. 1, sino CH₄ en lugar de CO.

- 5 Así, las placas teniendo el presente aditivo son fotocatalíticamente activas para eliminar CH₄ bajo irradiación de lámpara de Xenon. Además, el comportamiento de la evolución de CH₄ sugiere que hay una relación directa entre la cantidad del presente aditivo y el grado de conversión de CH₄.

10 Pruebas NH₃

Esencialmente, siguiendo la misma metodología para CO, se hicieron las pruebas NH₃. Pero previo al análisis, se preparó una reserva que consiste de una mezcla contaminante de aire diluido (aprox. 1000 ppm en aire). El flujo total fue 110 mL/min y pasó a través de un saturador en un criostato a 7°C, sobre aire saturado a 6.5449 mm Hg-agua, que a su corresponde al 27.5% de humedad relativa a 25°C.

Tabla 11 – Composición y contenido de muestras según usadas para validar.

	A*****	B*****	C*****	D*****	E*****
Contenido	El presente aditivo + modifier (1%p/p)	El presente aditivo (1%p/p)	Compuesto forocataliico 1 (TiO ₂) (15%p/p)	Compuesto forocataliico 1 (TiO ₂) + compuesto 2 (Cu) (15%p/p)	Compuesto forocataliico 1 (TiO ₂) + compuesto 2 (ZnO) (15%p/p)

- La Tabla 11 muestra la concentración (promedio) inicial de NH₃ durante el “bypass” (BP) así como la concentración (promedio) obtenida de NH₃ después de estabilizada la conversión (ON). Cada placa muestra un tiempo de estabilización diferente. La Tabla 12 muestra la evolución por gas versus tiempo según fase de reacción: “bypass” (flujo que no pasa a través de fotoreactor), OFF (flujo pasa a través del fotoreactor para "oscuro"), ON (fotoreactor en operación).

25 Tabla 12 – Conversión de NH₃ y concentración por placa.

Muestra	A*****	B*****	C*****	D*****	E*****
BP (NH ₃) ppm/min	1040	1006	787	799	1134
ON (NH ₃) ppm/min	909	942	787	792	1123

NH ₃ Convertido ppm/min	131	64	0	7	11
Conversión (%)	13%	6%	0%	1%	1%

Así, la placa A***** es la más active en convertir NH₃ mientras la placa B***** muestra la menor conversión y no muestra actividad en las placas remanentes, en consecuencia, el presente aditivo es fotocatalíticamente activo para eliminar NH₃ bajo irradiación de lámpara de Xenon.

5

Ejemplo 4: Propiedades ópticas y electrónicas y bandas prohibidas (TAUC PLOT)

- Las muestras sólidas A-I muestran una absorción homogénea en la zona UV visible, mostrando que el dopaje del semiconductor es uniforme y reproducible bajo términos ópticos. La reflectancia difusa (%) es determinada como función de la longitud de onda y después transformada a absorbancia (adsorción Kubelka-Munk). Sin embargo, es importante remarcar que la absorbancia incluido el término de dispersión desde muestras no líquidas, y así, no podría ser cuantificada. La Figura 8 muestra el espectro de reflectancia difusa para cada muestra como función de la longitud de onda (nm). Dos bandas fueron observadas a A-D, una banda está en la zona visible y la otra está en la zona UV, atribuido esto último a un semiconductor, probablemente TiO₂. La muestra A mostró una mayor intensidad para la banda en la zona visible, con respecto a A > B > C > D, mientras en la zona UV, la banda aumenta su absorción como sigue A < B < C < D, lo cual resulta de un dopaje mayor de la muestra A con respecto a las muestras remanentes, y una exposición menor resulta para el semiconductor.
- Las bandas de las muestras E-H tienen un comportamiento diferente a la tendencia observada para las muestras A-D, aunque las dos bandas pueden ser observadas, la banda en la zona visible es menos intensa y está desplazada hacia el azul (aprox. 410-550 nm), siendo cercana a la absorción del semiconductor, que resulta de la cantidad o tipo de dopaje usado.
- La muestra I es similar a la muestra A en términos de bandas de absorción. En la zona visible, la muestra A mostró una absorción mayor que la muestra I, sin embargo, en la zona UV, la banda de la muestra D mostró una mayor intensidad de absorción que la muestra A. Así, se puede esperar que ambas muestras puedan ser el mejor candidato en términos de desempeño fotocatalítico ya que muestran una absorbancia máxima en dos zonas, 390-240 nm y 650-410 nm.

30

El método Tauc es un método ampliamente usado para determinar la banda prohibida (E_g) desde la reflectancia difusa de una muestra sólida de un semiconductor. La siguiente expresión relacional propuesta por Tauc, Davis y Mott, ha sido usada para determinar una banda prohibida o una banda prohibida entre Valencia y bandas de conducción de un sólido, permitiendo información valiosa de la energía necesaria por un sólido para excitar y/o activarse después de

35

ser irradiada con luz y obtener la correlación del comportamiento fotocatalítico con propiedades electrónicas y ópticas determinadas como sigue (Ec. 2):

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = A (h\nu - E_g) \quad (\text{Ec. 2})$$

5 donde h: constante de Planck, ν : frecuencia de vibración, α : coeficiente de absorción, E_g : banda prohibida, A: constante proporcional, n denota la naturaleza transicional de la muestra. Para una transición directa permitida, n es $\frac{1}{2}$. Para una transición prohibida directa, n es $\frac{3}{2}$. Para una transición indirecta permitida, n es 2. Para una transición prohibida indirecta, n es 3. En los
10 experimentos se usó una transición indirecta permitida, así $n=2$.

El espectro de reflectancia difusa adquirida es convertido a la función Kubelka-Munk (Ec-3), permitiendo generar una relación entre la reflectancia difusa con absorción. Este eje x es convertido en la cantidad F (R_∞), que es proporcional al coeficiente de absorción. α en Ec. 2 es
15 sustituida por F (R_∞). Así, en el experimento real, la expresión es convertida en (Ec. 3):

$$(h\nu F (R_\infty))^2 = A (h\nu - E_g) \quad (\text{Ec. 3})$$

Usando la función Kubelka-Munk, la $(h\nu F (R_\infty))^2$ fue trazada sólo en función de $h\nu$. La curva que
20 traza el valor de $(h\nu - (h\nu F (R_\infty))^2)$ en el horizonte. Se conduce un eje $h\nu$ y el eje vertical $(h\nu F (R_\infty))^2$. Así, la unidad a $h\nu$ está en eV (electronvolts), y su relación con la longitud de onda λ (nm) es convertida en $h\nu = 1239/\lambda$.

Una línea tangencial en el punto de inflexión para la curva antes mencionada es trazada y el
25 valor $h\nu$ en el punto interseccional de la línea tangente y eje horizontal es el valor de la banda prohibida. Estos espectros se muestran en la Figura 10.

Tabla 13. Valores si E_g (eV) es determinado desde el método TAUC con longitud de onda respectiva (nm). Los valores obtenidos de los gráficos de absorción (K/S) como función de la
30 energía (eV).

Muestra	E_g (eV)	λ (nm)
A	3.05	406
B	3.02	410
C	3.00	413
D	3.00	413
E	2.99	414
F	2.98	416
G	2.99	414

H	2.97	417
I	3.05	406
1 (primera muestra)	3.06	405

La Tabla 13 muestra valores E_g (eV) con su respectiva longitud de onda de adsorción máxima, determinada desde los espectros de la Figura 10. Un leve cambio de E_g se observa de A (3.05 eV) a H (2.97 eV), donde hay un cambio de la transición electrónica de BV a BC hacia las menos energías. Este comportamiento puede ser atribuido – sin adherirse a ninguna teoría, a la formación de una unión estrecha entre el semiconductor y el agente dopante, evidenciando un compuesto estable.

Adicionalmente, se agregó el valor de la muestra 1 que es 3.06 eV, y fue la primera muestra medida. Esta muestra es similar a la muestra A e I (ver Figura 11) que relaciona su banda prohibida y bandas de reflectancia difusa (80% UV, 20% visible), así se espera un comportamiento fotocatalítico similar a las muestras A e I.

Para la correlación con la actividad fotocatalítica, la tendencia de las placas en la conversión de CO fue $1 > B > A > E > C$, las placas remanentes mostraron una conversión menor 20%. Mientras que el análisis E_g y de la región visible, muestras 1, A e I debieron haber mostrado el mejor desempeño. Sin embargo, tomados solo la intensidad mostró en la región visible se puede encontrar una tendencia con la conversión de CO. Sin embargo, la placa I muestra un comportamiento similar a la placa B, pero esta placa muestra una baja conversión CO.

Bajo términos electrónicos, las mejores muestras son 1, A e I ya que muestra dos transiciones electrónicas de intensidad mayor asociada al semiconductor (zona UV) y un dopaje en la zona visible. Estas transiciones están asociadas a una energía de banda prohibida que permite la absorción de una cantidad mayor de fotones y toma la ventaja de la zona visible entre 770-400 nm. En términos ópticos, las muestras fueron estables y homogéneas ya que una misma absorción se mostraron varias zonas. También, fue evidenciada la formación de un compuesto estable formado por un semiconductor de banda prohibida ancha (3 eV) y un dopaje (probablemente metales) que absorbe en la zona visible, generando una EG hacia una energía menor. Este fenómeno favorece la respuesta potencial fotocatalítica.

Así, la incorporación de CuO como la 4^{ta} nanopartícula de óxido metálico en el presente aditivo descontaminante confiere una versatilidad necesaria para ser activada con el espectro de luz visible entre 400 y 770 nm agregada al rango UV, no ocurre cuando ZnO y/o TiO₂ son usados como solo fotocatalizadores.

El presente aditivo descontaminante muestra un comportamiento sinérgico ya que los efectos descontaminantes y desinfectantes de cada nanopartícula de óxido metálico no es un efecto meramente aditivo.

5

Cuando se agrega un superplastificante el comportamiento del presente aditivo descontaminante y desinfectante mejora debido a un efecto dispersante causado por las nanopartículas de óxido metálico.

10 Ejemplo 5: La evaluación de la actividad fotocatalítica de tintas de cuero

La presente mezcla de nanopartículas en agua junto a un dispersante basado en éter de policarboxilato u otro dispersante capaz de estar asociado en forma óptima con tintas de cuero puede ser usada para evaluar la actividad fotocatalítica. Tres tipos de tintas fueron ensayadas:

- 15 1.- tinta blanca que está basada en agua y aplicada con pistola. 2.- tinta de gamuza, que está basada en alcohol y se aplica manualmente con esponja. 3.- tinta de plata que está basada en un diluyente y aplicada con pistola. La Tabla 14 muestra las 9 muestras ensayadas.

Tabla 14

Nombre	Tipo	Concentración, %			
		Control	0.1%	0.3%	0.5%
Tinta Blanca	Eco-cuero	X	X	X	
Tinta de gamuza	Krosta (cuero Natural)	X		X	X
Tinta de plata	Eco-cuero	X	X	X	

Se hicieron pruebas con azul de metileno (AM), donde el azul de metileno coloreó fuertemente el agua a concentraciones de unos pocos miligramos por litro. Esta degradación fotocatalítica ha sido revisada por varios investigadores (Orendorz, A., Ziegler, C., & Gnaser, H. (2008). Photocatalytic decomposition of methylene blue and 4-chlorophenol on nanocrystalline TiO₂ films under UV illumination: A ToF-SIMS study. In *Applied Surface Science* (Vol. 255, Issue 4, pp. 1011–1014). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.05.02>; Mozia, S., Toyoda, M., Tsumura, T., Inagaki, M., & Morawski, A. W. (2007). Comparison of effectiveness of methylene blue decomposition using pristine and carbon-coated TiO₂ in a photocatalytic membrane reactor. In *Desalination* (Vol. 212, Issues 1–3, pp. 141–151). Elsevier BV. 2) <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.10.007>; 3) Houas, A. (2001). Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. In *Applied Catalysis B: Environmental* (Vol. 31, Issue 2, pp. 145–157). Elsevier BV. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00276-9](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00276-9)) and its Langmuir-Hinshelwood photocatalytic degradation kinetic is known. Methylene blue has a molecular formula C₁₆H₁₈N₃SCl (M.W. = 320.87g/g-mol).

La Tabla 15 resume la actividad fotocatalítica de muestras. Películas fueron fijadas en placas Petri y luego se agregó una solución de azul de metileno (0.02 mM). Específicamente, se agregaron 25 mL de solución en una placa Petri etiquetada. La absorbancia de azul de metileno fue evaluada así como su evolución en la oscuridad donde la radiación UV fue evitada, y una evaluación fue también hecha después de aplicados los agentes externos al fenómeno superficial como adsorción/absorción. Los ensayos fueron hechos por triplicado y las mediciones de UV visible de 96 pozos fue usada. También, micropipetas de 20-200 µL y una cámara oscura interior fueron usadas. El período de oscuridad fue evaluado en dos formas. Una primera forma basada en 3 puntos, inicialmente, 1 hora más tarde y 16 horas después en oscuridad. Una segunda vía comprende 3 horas de mediciones continuas y muestreo a 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 150 y 180 minutos. Después de alcanzada la mayor absorción de azul de metileno por cuero, 25 ml de solución de azul de metileno (0.02 mM), que han sido previamente preparados, se agrega a

cada placa. Un valor inicial de absorbancia se mide, y entonces las placas son irradiadas. Las mediciones fueron tomadas bajo los siguientes tiempos de irradiación 0, 2, 4 y 24 horas. Los gráficos son hechos desde los resultados para diferencias de contraste entre control y diferentes concentraciones. Las Figuras 13A-13C muestran los resultados de la degradación de azul de metileno para tinta blanca, tinta metálica y pintura en cuero (Krosta).

El mejor resultado (51% degradación azul de metileno) ocurrió para la presente mezcla (0.3%) para tinta blanca en eco-cuero. La degradación disminuye hasta 46% a 0.1% mientras una degradación de 28% es alcanzada por el control. De forma similar, el mejor resultado (61% degradación azul de metileno) ocurrió en la presente mezcla (0.1%) para tinta metálica en eco-cuero. Por otra parte, hay altas tasas de absorción y desorción para tintas basadas en alcohol en cuero Krosta, y diferencia cinética entre el control y la presente mezcla (0.3% o 0.5%) puede ser observada a 24 hrs y solo la mayor degradación de 10% fue alcanzada después de 48 hrs, una desorción fue observada a 0.3% y un aumento continuo de absorción fue observado a 0.3%.

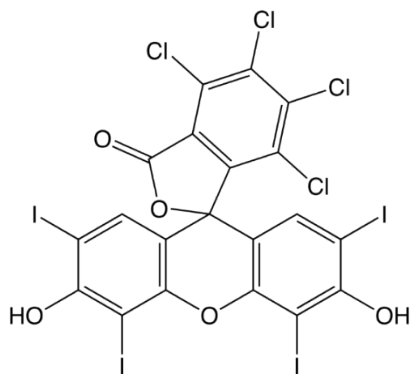
Ejemplo 6: degradación del Colorante en presencia de la presente mezcla y un adhesivo/sellante

Se usa la presente mezcla de nanopartículas en agua junto a un dispersante basado en eter policarboxilato u otro dispersante capaz de ser asociado en optima forma con las tintas de cuero. El adhesivo/sellante es barniz basado en agua sombra mate. Dos formas de adición son usadas. Una primera forma adhesivo/sellante diluido en agua (50% agua-50% Adhesivo/Sellante) y entonces un polvo de la presente mezcla es agregado. Subsecuentemente una mezcla es preparada por agitación mecánica (agitación mecánica cuchilla) a 2000 rpm hasta alcanzar una pasta homogénea. Una segunda forma comprende tomar una masa adhesiva/sellante para combinarla con la presente mezcla en una dispersión a 20% para obtener fácilmente una mezcla, donde ambos, adhesivo/sellante y la presente mezcla, están presente bajo base acuosa, que puede también facilitar la preparación de muestras que tienen tamaños menores. La Figura 14 muestra adhesivo/sellante como Control 1; 50% agua/50% adhesivo/sellante como Control 2. Para la presente mezcla, se prepararon muestras en polvo (1%). Después la presente mezcla (20%) se mezcla con adhesivo/sellante por dispersión bajo las siguientes concentraciones: 5, 10, 15 y 25%. 1 o 2,5 gramos de muestras fueron tomadas para ser fijadas en placas Petri y evaluar la degradación de azul de metileno.

Tinta Rosa Bengala

Tinta Rosa bengala, que pertenece a la familia xantano debido a un grupo xantano central y grupos aromáticos que actúan como cromóforos, clasifica como una tinta fotosensible, aniónica, soluble en agua. Es ampliamente usada en telas y la industria química, y es tóxica, puede causar irritación, picazón e incluso ampollas en la piel, y también puede atacar el epitelio de la córnea humana (V. C. et al./Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management 6 (2016) 134–

138, J. Kaur, S. Singhal/Physica B 450 (2014) 49–53, B. Malini, G. Allen Gnana Raj/Journal of Environmental Chemical Engineering 6 (2018) 5763–5770). Tiene como formula molecular $C_{20}H_4Cl_4I_4O_5$ y una formula química como se muestra en la estructura 1 abajo. Su longitud de onda de absorción máxima es 550 nm, que se usa para determinar la capacidad de absorción y foto-degradación de cada placa.



Estructura 1

Se evaluó una muestra “stock” de 5 mM desde la cual se prepararon soluciones diluidas de 0.02 mM con agua tipo I. Se evaluó la degradación de colorante en placas Petri con 2.5 gramos de la presente mezcla (1%) en adhesivo/sellante (50% agua). Estas placas se condicionaron con 20 mL de solución colorante y entonces se evaluó la absorción y degradación bajo radiación UVC.

Específicamente, se agrega 1 gramo del presente invento (polvos) a 99 gramos de adhesivo/sellante diluido en agua, y luego, se mezcla con un agitador hasta obtener un color homogéneo. La mezcla resultante no es totalmente estable, y luego, antes de ser usada se debiera ser reagitada. Se prepara una segunda mezcla para solo adhesivo/sellante diluido en agua como control. Las muestras se secan por 12 a 24 horas, y luego, se someten a un procedimiento de acondicionamiento donde se agrega 20 ml de una solución de rosa Bengala (0.02 mM) después las muestras están listas para los ensayos de variación de absorbancia.

Los gráficos de absorbancia ($A/A_0 \times 100$) versus tiempo de interacción en oscuridad por 180 minutos. Después del tiempo de absorción y que la degradación con luz UVC comienza las muestras fueron tomadas desde placas agitadas y se usaron 3 pozos por cada placa. Se usaron diferentes valores de pH para la solución 0.02 mM. Los valores de pH son como siguen: 3, 5.5, 6.9 y 11. Esto permite la evaluación de la interacción de la matriz modificada. La present mecla fue evaluada por duplicado como Photio I y Photio II.

Las Figuras 14A y 14B muestran resultados de absorción y las Figuras 14C-14F muestran la foto-degradación del colorante Rosa de Bengala en una matriz de adhesivo/sellante modificada en diferentes valores de pH. A pH 3, ambas Figuras, Fig. 14A y Fig. 14B, muestran un error alto en la medición de absorbancia, que podría ser causada por un descoloración espontánea de la

solución. A pH 11, con o libre del presente aditivo, se observó una absorbancia baja del colorante. Las Figs. 14C-14F muestran la foto-degradación de Rosa Bengala a valores de pH de 3.0, 5.5, 6.9 y 11 con o libre del presente aditivo (Photio I y Photio II).

- 5 A pHs 3 y 11, se obtuvo el mejor desempeño del presente aditivo. Se observó una alta reducción de la absorbancia después de 180 minutos ($46 \pm 5\%$ y $44 \pm 1\%$, respectivamente). Libre o sin el presente aditivo, la absorbancia es $53 \pm 30\%$ y $62 \pm 1\%$ a los mismos valores de pH (3 y 11, respectivamente). Pero una mejor degradación ocurre a pH 5.5 (sin el presente aditivo), donde la absorbancia disminuye a $33 \pm 3\%$ después de 180 minutos mientras que con el presente aditivo
10 el porcentaje para la absorbancia es $38 \pm 6\%$ menor comparada con la absorbancia inicial.

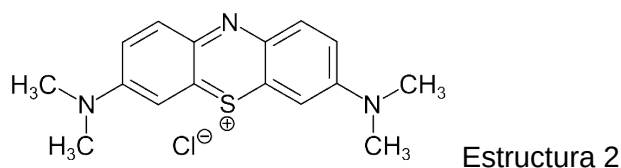
Así, la tinta Rosa Bengala tiene un comportamiento irreproducible ya que se obtiene la misma decoloración o coloración después de aplicar irradiación UVC, lo que origina errores significativos en las mediciones, especialmente, en ausencia del presente aditivo. Sin embargo, se podría
15 concluir que a pH 3 se observan los errores principales ya que la coloración y decoloración espontánea ocurre, especialmente, los primeros 15-30 minutos donde los valores de absorbancia son 10 veces los valores iniciales. De forma similar, a pH 11 se observa para ambas muestras una absorción menor de colorante, así, habría una interacción menor matriz-colorante. Por otra parte, a pH 5.5 se obtienen valores menores de degradación, con y libre del presente aditivo,
20 pero las mediciones se sobreponen debido al nivel de error y entonces no hay diferencia significativa entre ellos. También, a pH 3 y 6.9 la absorbancia para muestras libres del presente aditivo, retornan a los valores originales después de una exposición prolongada a radiación mientras a pH 5.5 y 11 la absorbancia se mantiene o aumenta levemente. Así, después de
25 agregado el presente aditivo, la absorbancia inicial no puede ser reinstalada a pH 3 y 11, la degradación aumenta ligeramente y a pH 6.9 la degradación tiende a un incremento ligeramente superior. Así, se observa fuertemente la ausencia de un efecto fotocatalítico pero corresponde a un colorante fotosensible y la radiación UVC puede ser muy intensa y generar variaciones mayores en respuesta. A pH 11 hay una menor interacción matriz-colorante y una mejor degradación con el presente aditivo con en tiempo de exposición.

30

Tinta Azul de Metileno

El azul de metileno (AM) colora intensamente el agua con unos pocos miligramos por litro. La degradación AM por fotocatálisis ha sido revisada por varios investigadores (Orendorz, A., Ziegler, C., & Gnaser, H. (2008). Photocatalytic decomposition of methylene blue and 4-chlorophenol on nanocrystalline TiO₂ films under UV illumination: A ToF-SIMS study. In Applied Surface Science (Vol. 255, Issue 4, pp. 1011–1014). Elsevier BV.
35 <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.05.023>; Mozia, S., Toyoda, M., Tsumura, T., Inagaki, M., & Morawski, A. W. (2007). Comparison of effectiveness of methylene blue decomposition using

pristine and carbon-coated TiO₂ in a photocatalytic membrane reactor. In *Desalination* (Vol. 212, Issues 1–3, pp. 141–151). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.10.007>; Houas, A. (2001). Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. In *Applied Catalysis B: Environmental* (Vol. 31, Issue 2, pp. 145–157). Elsevier BV), exhibiendo una cinética de degradación fotocatalítica tipo Langmuir-Hinshelwoode. El AM tiene como fórmula C₁₆H₁₈N₃SCl (M.W. = 320.87g/g-mol), y su estructura se muestra en la Estructura 2 de abajo. El AM tiene 664 nm como longitud de onda de máxima absorción, que se usa como referencia para determinar la capacidad de absorción y foto-degradación en placas.



La degradación fue evaluada en placas Petri que tienen 2.5 gramos del presente aditivo (1%) en Mod Pogde (50% agua). Las placas fueron acondicionadas con 20 mL de solución colorante y entonces se evaluó la absorción colorante y degradación bajo una radiación UVC. Primero, se preparó el presente aditivo (1%) en agua-Mod Podege diluido (50%) desde una mezcla de 1 gramo del presente aditivo (polvo) y 99 gramos de adhesivo/sellante diluido en agua, agitando hasta obtener un color homogéneo, que no es totalmente estable. Segundo, se prepara una segunda mezcla de sólo adhesivo/sellante diluido en agua y es usado como matriz control. Después de 12 a 24 horas de secado, las muestras son sometidas a un procedimiento de acondicionamiento donde se agrega 20 ml de azul de metileno (0.02 mM), subsecuentemente se evalúa la variación. La absorbancia ($A/A_0 \times 100$) versus gráficos de tiempo de interacción en oscuridad se obtienen primero por 180 minutos. Después de comenzada la degradación de luz UVC y siempre agitando previamente las placas, las muestras fueron tomadas, se usaron 3 pozos por placa. Estas etapas son conducidas a diferentes valores de pH de solución 0.02 mM, esto es, pH 3, 5.5, 6.9 y 11, para evaluar la interacción con la matriz modificada. Dos resultados son proporcionados (Photio I y Photio II) para las placas con el presente aditivo.

Las Figuras 15A-15F y 16 muestran los resultados de absorbancia para azul de metileno y la tabla 4 muestra los resultados de foto-degradación de azul de metileno en una matriz modificada de adhesivo/sellante a diferentes valores de pH. Como se ve desde las figuras, todos los ensayos de pH muestran un comportamiento desacoplado en relación a la placa control, lo que evidencia una actividad fotocatalítica cuando se agrega el presente aditivo. También, los resultados son reproducibles ya que ambas preparaciones (Photio I y Photio II) mostraron resultados similares y un bajo error.

No se observa un efecto destacado para el proceso de absorción dependiendo de los cambios de pH o presencia o ausencia del presente aditivo. Así, la cinética de absorción podría no ser dependiente de estos componentes y exclusivamente depender de la concentración inicial del colorante, que a su vez es coincidente con los experimentos preliminares donde una cinética de pseudo-primer orden fue evidenciada para las mezclas de adhesivo/sellante y el presente aditivo en relación al colorante azul de metileno.

A pH 3, se observa una degradación repentina en presencia del presente aditivo, que evidencia una reacción de descomposición fotocatalizada a 90 minutos de radiación UVC cuando la absorbancia inicial se reduce a 33%. A pH 11, se observa una reducción principal de la absorbancia inicial, una reducción de aprox. 16%, sin embargo, este valor es relativamente similar a los obtenidos a pH 5.5 y pH 7. Para el control, se obtiene una degradación a pH 3-5, 5-7 (65-80% de la absorbancia inicial) y a pH 11, un comportamiento errático se presenta teniendo variaciones principales a los valores registrados que no permiten un análisis mayor.

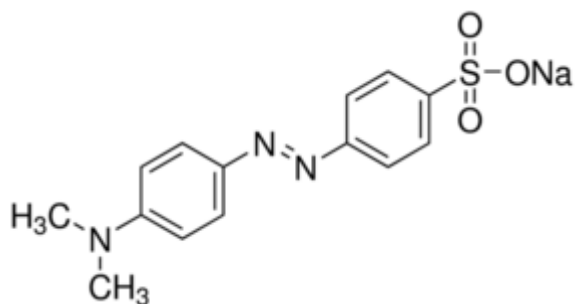
A 120 minutos, los resultados de degradación y curvas de los gráficos se muestran en una placa que toma más de 10 veces más de tiempo en alcanzar un valor de degradación similar comparado al adhesivo/sellante modificado (1%). La absorbancia inicial (descoloración) es reducida hasta 30% mientras que está libre del presente aditivo, los valores de degradación no alcanzaron 75% para el mismo tiempo.

La Figura 16 compara el presente aditivo que tiene concentraciones mayores y son hechas desde una dispersión comercial. Una mezcla de dispersión (10%) en el adhesivo/sellante (no diluido) muestra una mejor respuesta ya que la absorbancia inicial fue reducida hasta 17% en 2 horas mientras el presente aditivo (1%) alcanza una reducción solo hasta aprox. 35%. Pero no se confirma una relación directa entre la degradación y la concentración del presente aditivo ya que las muestras que tienen concentración 5-15% alcanzan una degradación que nos es significativamente diferente de las muestras que tienen una concentración de 1%. Además, a una concentración de 1%, hay una baja degradación para las muestras hechas desde una dispersión comparadas a aquellas en polvo, que podrían resultar ya que una mezcla en polvo podría haber alcanzado una mejor mezcla homogénea debido a la agitación mientras una dispersión – aunque puede ser más fácil para mezclar podría estar afectada por un cambio de viscosidad en la matriz adhesivo/sellante ya que se diferencia del medio acuoso en que originalmente está presente.

Rodamina B, UV-VIS

Rhodamina B es un derivado amino xanteno ampliamente usado como colorante en telas y la industria del papel, para preparar pigmentos fluorescentes y un trazador actual para estudios de

contaminación de agua, etc. Pero es más extensamente usado en el campo de la química analítica como agente colorimétrico y fluorométrico para una variedad de especies químicas. La fórmula empírica es $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$. La fórmula estructural se muestra en la Estructura 3. A 554 nm, este colorante tiene una longitud de onda de absorción máxima, que se usa como referencia para determinar la absorción y capacidad de foto-degradación de las placas.



Estructura 3

Se prepare una muestra "stock" 5 nM desde soluciones diluidas 0.02 mM preparadas con agua tipo I. Se evaluó la degradación del colorante en una placa Petri con 2.5 gramos del presente aditivo en Mod Pogde (50% agua). Las placas fueron acondicionadas con 20 mL de solución colorante y luego se evaluó la absorción del colorante y su degradación bajo radiación UVC. Primero, se preparó el presente aditivo (1%) en Mod Podge diluido en agua (50%) desde 1 gramo del presente aditivo (polvo) + 99 gramos adhesivo/sellante diluido en agua y mezclado con agitación hasta obtener un color homogéneo, que no es totalmente estable. Segundo, también se preparó una mezcla de solo adhesivo/sellante diluido en agua como matriz control. Las muestras fueron secadas por 12 a 24 horas, y las muestras secadas son sometidas a condicionamiento al agregar 20 mL de una solución de Rosa Bengala (0.02 mM). Subsecuentemente, se evalúa la variación de absorbancia. Se obtienen la absorbancia ($A/A_0 \times 100$) versus los gráficos tiempo de interacción en oscuridad para 180 minutos. Después la degradación de la luz UVC comienza, las muestras fueron tomadas desde placas agitadas y usando 3 pozos por cada placa para experimentar y evitar error por un cambio de pozo. Estas etapas son conducidas con valores diferentes de pH a la solución 0.02 mM. Los valores de pH son como sigue: 3, 5.5, 6.9 y 11. Lo anterior para evaluar la interacción con la matriz modificada. Además, las placas con el presente aditivo son duplicadas entonces dos resultados con siempre proporcionados (Photio I y Photio II),

Para ambos casos de absorción, un error significativo es observado en las mediciones con excepción de pH 3 donde se observa que la absorción tiende a ser similar a los colorantes reportados previos, lo que podría deberse a la incidencia del pH en la cinética de absorción del compuesto que podría ser un parámetro relevante.

Desde estos resultados no se observa una diferencia principal en la degradación por la presencia del fotocatalizador de acuerdo a estos gráficos una fuerte interacción con la luz UVC fue registrada y no hay evidencia de presencia del fotocatalizador.

- 5 El colorante Rodamina B fue evaluado de acuerdo con la metodología descrita antes por placas adhesivo/sellante que contienen 2.5 gramos de matriz modificada y no modificada. El colorante fue evaluado a 0.02 mM de concentración a pH 3-5.5-7-11 para evaluar su degradación en relación a este parámetro, donde los mejores resultados de absorción y degradación fueron observados a pH 3. No se observa tendencia clara para el comportamiento de las muestras
- 10 expuestas donde el error en la medición de absorbancia disminuye y una curva similar para los colorantes antes descritos que se muestran claramente en la muestra sin el presente aditivo. Mientras las muestras que tienen el presente aditivo tienden a formar dos placas de equilibrio una primera placa de equilibrio entre 30-60 min y una segunda placa entre 90-180 min. Así, la presencia del catalizador de pH no altera significativamente la curva ya que estas dos placas son
- 15 evidenciadas con cierta resolución en todos los casos, lo que significa que la cinética de absorción depende en cierto grado de la presencia de fotocatalizador.

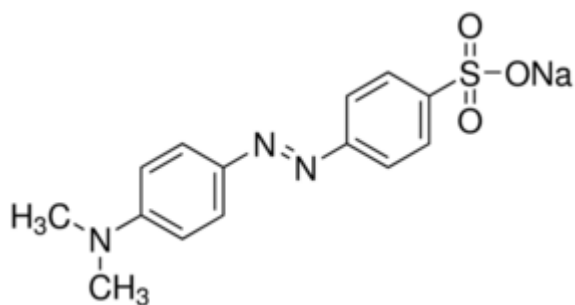
También, se observa que ambas muestras pueden degradar el compuesto con un mayor tiempo de irradiación, lo que significa que en el conjunto de mediciones no se alcanza una diferencia

20 para un procedimiento catalítico de degradación, que no depende del pH, con la sola excepción de pH 3. A pH 3 se observa un error menor en la medición y se observa una clara en muestras que contienen el presente aditivo versus una muestra control, y una reducción de aprox. 15% para la absorbancia inicial comparada a una reducción no mayor a 25% para la muestra control. Esta baja diferencia podría ser causada por una cinética rápida de la degradación de la rodamina

25 B bajo luz UVC, y el uso de lámparas que tienen una energía menor como UVA, xenón o aún la luz solar podría ser usadas para diferenciar mejor una fotodegradación en presencia del fotocatalizador.

Metilo de naranja, UV-VISIBLE (UV-VIS)

- 30 El metilo de naranja se usa como tinta, para imprimir telas y la industria de papel. El metilo de Naranja es un compuesto aromático sintético soluble en agua que tiene un grupo azo como cromóforo, que es tóxico y puede causar hipersensibilidad, alergias y aun más es letal después de inhalado. La Estructura 4 muestra la fórmula estructural. Este compuesto tiene una longitud de onda de absorción máxima de 465 nm, que se usa como referencia para determinar la
- 35 absorción y capacidad de foto-degradación de las placas con adhesivo/sellante y el presente aditivo.



Estructura 4

Se evaluó una muestra “stock” 5 mM que fue preparada desde soluciones diluidas 0.02 mM, preparadas con agua tipo I. La degradación del colorante fue evaluada en placas Petri con 2.5
 5 gramos del presente aditivo (1%) en Mod Pogde (50% agua) estas placas fueron acondicionadas con 20 mL de solución colorante y entonces la absorción del colorante y degradación bajo radiación UVC fue evaluada. Primero, se prepara una primera mezcla del presente aditivo (1%) en Mod Podege (50%) diluido en agua, desde 1 gramo de polvo del presente aditivo + 99 gramos de adhesivo/sellante diluido en agua, que se agita hasta obtener un color homogéneo, que no es
 10 totalmente estable y entonces debiera ser agitado previo a ser usado. Segundo, se prepara una segunda mezcla de solo adhesivo/sellante diluido en agua como matriz control. Las muestras son secadas por 12 a 24 horas, y después 20 ml de metilo de naranja (0.02 mM) se agrega para comenzar el procedimiento de acondicionamiento. Después de condicionado se evalúa la variación de la absorbancia en las muestras acondicionadas. Primero, se obtuvo un gráfico de
 15 absorbancia ($A/A_0 \times 100$) versus el tiempo de interacción en oscuridad por 180 minutos. Después una degradación con luz UVC comienza, siempre agitando para tomar las muestras y usando 3 pozos por cada placa a lo largo del experimento para evitar error por cambio de pozo. Estas etapas son conducidas a diferentes pHs de solución 0.02 mM, que son como sigue: 3; 5.5; 6.9 y 11. Esto para ser capaz de evaluar la interacción con la matriz modificada. Además, para placas
 20 con el presente aditivo, resultados duplicados son proporcionados (Photio I y Photio II).

para ambos casos de absorción, se observa un error significativo en la medición y no se puede distinguir una tendencia clara aún después de agregado el presente aditivo ya que la placa la alcanza en 10 min pero es un error al ser cercana a los valores de absorbancia inicial. Desde
 25 estos resultados se distingue la presencia del presente aditivo, actuando como fotocatalizador en la degradación de metilo de naranja a diferentes pHs, además, a pH 11 un error menor en la medición se observa y una mayor degradación de la absorbancia inicial, alcanzando una reducción de hasta aprox. 20%. Además, a pH 3-5.5 y 7 se alcanza una placa entre 120-180 minutos y se supera después de 1040 minutos.

30 El colorante metilo de naranja fue evaluado como se describe antes por adhesivo/sellante en placas que contienen 2.5 gramos de la matriz modificada y no modificada. El colorante fue evaluado a 0.02 mM de concentración y pH 3-5.5-7-11 para evaluar la degradación en relación

a este parámetro, donde los mejores resultados son observados a pH 11 para degradación pero para la absorbancia no se observó diferencia significativa en las muestras analizadas.

En el caso de absorción hay una tendencia no clara en el comportamiento expuesto por las muestras ya se en ausencia o presencia del presente aditivo y el error de medición torna difícil el análisis del proceso. Así, se observa la presencia del catalizador en una placa desde los 10 minutos a 120 minutos, donde la absorción continua a pH 7 mientras que a pH se mantiene. Para la degradación, la presencia del presente aditivo torna la reacción mucho más rápida, en 60 minutos a separación para la degradación ocurre en relación al grupo control y aprox. 50% es degradado en 180 minutos (comparado a la absorbancia inicial). De forma similar a pH 11 las muestras que tienen el presente aditivo continúan una degradación lineal a lo largo del experimento mientras a pH 3 – 5.5 y 7 Plato es alcanzado en 180 minutos y después una degradación hasta 20 a 40% se alcanza. La presencia del presente aditivo en la fotodegradación de metilo de Naranja efectivamente cataliza la reacción mientras una muestra sin catalizador reduce la absorbancia inicial a 85% en presencia del presente aditivo con independencia de los valores de pH que alcanzan aprox. 50-70%, que es mejor a pH 11.

Ejemplo 7: Comportamiento fotocatalítico de una mezcla con el presente aditivo y un compuesto curado en base a agua de color blanco (Sika® Antisol®) en concreto

El presente aditivo es una mezcla de nanopartículas en agua junto con un dispersante basado en eter policarboxilato, que puede estar óptimamente asociado a un producto final. En este caso, el producto final es un compuesto curado basado en agua, para ser pulverizado sobre concreto fresco puede ser adherido a la superficie formando una película impermeable al agua y aire, evitando la evaporación de agua de medición y secado prematuro del concreto por efectos del sol o viento.

Después de un proceso de optimización, la mejor preparación corresponde a muestras elaboradas en vórtex con adición de surfactantes iónicos, que es como sigue: se agrega 20 g Sika® Antisol® a un tubo Falcon (50 ml) y además 0.25 g CTAB y 0.25 g SDS (diluciones a 10%), que se conducen a vortex y se agitan a una velocidad menor por 1 min para descansar por 3 min para empezar una nueva agitación por 1 min. adicional. Entonces, se agrega 1.05 g del presente aditivo (20%) y el procedimiento de vortex se repite una vez más.

Así, las muestras control son cemento pre-manufacturado en polvo con Sika® Antisol®. Muestra 1: cemento pre-manufacturado en polvo con Sika® Antisol® + el presente aditivo (Preparación de acuerdo con la descripción anterior).

Pruebas de degradación de azul de metileno, Colorimetría

La degradación de azul de metileno (AM) fue evaluada en la superficie del concreto bajo luz UVC. La degradación de AM se midió como un cambio de color en el tiempo. Se usó un colorímetro PCE X XM30 que puede determinar el color siguiendo los espacios de color: CIE-LAB, CIE-LCh, HunterLab, CIE-Luv, XYZ, RGB, y tiene un LED con longitud de onda entre 400-700 nm como fuente de luz. La apertura del colorímetro tiene un diámetro de 8 mm y tiene una repetibilidad de $\Delta E^*_{ab} \leq 0.1$. Desde los colores de espacio disponible, se usó CIE-LAB y representa una proporción de color cuantitativo en tres ejes: valores "L" significan luminosidad y "a" y "b" significa coordenadas de cromaticidad. En el diagrama de color diagram, "L" representa un eje vertical que tiene valores de 0 (negro) a 100 (blanco). El valor "a" significa componente rojo-verde en un color, donde +a (positivo) y -a (negativo) significan valores rojo y verde, respectivamente. Los componentes amarillo y azul son representados en los ejes b como valores +b (positivo) y valores -b (negativos), respectivamente. El núcleo es neutral o acromático. La distancia del eje central representa el cromo (C^*) o el color de saturación. El ángulo sobre el eje de cromaticidad representa matiz (h).

Se prepararon 2 muestras de cemento pre-fabricado, uno de ellos contiene el presente aditivo + Sika® Antisol®, y el otro contiene sólo Sika® Antisol® como muestra control. El presente aditivo + Sika® Antisol® se aplica por un aspersor sobre una superficie de concreto. El contenedor debiera ser agitado previo a ser aplicado y además tamizado con una malla fina para remover grumos que pueden obstruir las boquillas de rociado y aplicadas en la superficie de concreto fresco una vez que alcance una sombra opaca superficial, i.e., cuando se evapore el exceso de agua de medida (exudación), tiempo que puede variar entre media y dos horas después de terminada la instalación, dependiendo del viento o temperatura ambiente. De forma similar, se prepara una segunda mezcla y solo Sika® Antisol® se aplica por un aspersor en la superficie de cemento. Las muestras se secan por 3 horas, entonces se tiñe con azul de metileno (0.02 mM) a pH ~7 y se seca por 15 minutos. Una vez secadas las muestras los parámetros L, a y b son medidos con un colorímetro. Además, las muestras son introducidas en cámaras de degradación UVC. La distancia entre muestras y lámparas es 8 cm. Los colores se registran en los tiempos 0, 2, 5, 24 y 100 horas.

La Tabla 15 muestra los resultados de variación para parámetros L, a y b, para muestras con o libres del presente aditivo después de 2, 4 y 24 horas. Las Figs. 19A-19C muestran los gráficos colorimétricos que resultan en la degradación de AM en cemento con Sika® Antisol® con o libre (sin) del presente aditivo. La Tabla 15 muestra las mediciones relacionadas.

Tabla 15: Resultados de Colorimetría – Degradación AM en cemento con Sika® Antisol® con o sin el presente aditivo

Muestras	Parámetro	Delta 2 horas	Delta 4 horas	Delta 24 horas
Control (Sika® Antisol®)	L	0.03	0.49	0.70
	A	0.29	1.51	4.50
	B	0.68	2.88	3.77
muestra 1 (Sika® Antisol® + presente aditivo)	L	0.25	9.07	11.10
	A	0.46	30.48	32.94
	B	0.23	16.52	16.75

Tabla 16

T = 0	L	A	B	T = 0	L	A	B
Control (Sika® Antisol®)	50.32	-6.74	-10.64	Muestra 1 (Sika® Antisol® + el presente aditivo)	37.58	19.93	0.98
	50.06	-8.77	-5.55		37.93	20.05	0.9
	50.27	-7.28	-9.57		39.52	15.68	3.09
Promedio	50.22	-7.60	-8.59	Promedio	38.34	18.55	1.66
Desviación Estándar (STD)	0.14	1.05	2.68	STD	1.03	2.49	1.24
T = 2 horas	L.	A	B	T = 2 horas	L	A	B
Control (Sika® Antisol®)	50.06	-8.77	-5.55	Muestra 1 (Sika® Antisol® + el presente aditivo)	37.93	20.05	0.9
	50.27	-7.28	-9.57		39.52	15.68	3.09
	50.17	-8.03	-7.56		38.73	17.87	2.00
Promedio	50.17	-8.03	-7.56	Promedio	38.73	17.87	2.00
STD	0.11	0.75	2.01	STD	0.80	2.19	1.10
T = 4 horas	L	A	B	T = 4 horas	L	A	B
Control (Sika® Antisol®)	50.92	-4.2	-13.81	Muestra 1 (Sika® Antisol® + el presente aditivo)	49.4	-16.34	-16.51
	50.52	-7.65	-9.01		46.53	-10.03	-14.23
	50.67	-6.42	-11.57		46.3	-9.4	-13.86
Promedio	50.70	-6.09	-11.46	Promedio	47.41	-11.92	-14.87
STD	0.20	1.75	2.40	STD	1.73	3.84	1.44
T = 24 horas	L	A	B	T = 24 horas	L	A	B

Control (Sika® Antisol®)	50.85	-3.59	-11.34	Muestra 1 (Sika® Antisol® + el presente aditivo)	49.47	-13.13	17.11
	50.98	-2.65	-13.34		49.43	-15.21	19.05
	50.93	-3.06	-12.4		49.43	-14.83	19.07
Promedio	50.92	-3.10	-12.36	Promedio	49,44	-14,39	18,41
STD	0.07	0.47	1.00	STD	0.02	1.11	1.13

Desde los datos experimentales se concluye que L, a y b describen la degradación de color de AM en cemento. Los valores obtenidos muestran que el cemento con Sika® Antisol® y el presente aditivo (L = 37) tienen una luminosidad inicial de 13 puntos menos comparado al cemento con Sika® Antisol® (L = 50), sin embargo, es capaz de alcanzar luminosidades similares al cemento con Sika® Antisol® debido a su capacidad fotocatalítica. Especialmente, su luminosidad final es 49, con un delta L promedio de 11 versus cemento con Sika® Antisol® que tiene una variación promedio de sólo 0.7 (no ocurre degradación). Así, la mayor degradación de azul para azul de metileno es evidenciada a cemento que es tratada con Sika® Antisol® y el presente aditivo (Photio) muestra un dopaje de Sika® Antisol® con el presente aditivo para cemento que confiere una actividad fotocatalítica bajo radiación UV.

Pruebas de degradacion de azul de metileno, UV-VIS

Se analizó la degradación de azul de metileno sobre la superficie de muestras de Anistol que fueron depositadas en placas Petri plásticas y también se suspenden en una solución colorante. Después de sometida a radiación una solución colorante pierde color y se torna transparente con el tiempo de exposición. Esta reacción de degradación es catalizada en presencia del fotocatalizador, que acelera la degradación después de la exposición a radiación. Dos rutas son usadas, un bajo formato de película y otra en suspensión. El formato película genera una película uniforme como muestra matriz a ser evaluada a la cual se agregó 20 mL de solución de azul de metileno (0,02 mM) para ajustar el pH. Después la solución comienza a decolorar debido a la adsorción/absorción de colorante en antisol, que causa una regeneración de la solución hasta que el cambio de color se detiene después de 1 hora y la absorbancia no puede variar más allá del 10%. Una vez alcanzado un equilibrio la fotodegradación comienza y las muestras son irradiadas, y la absorbancia medida a lo largo del tiempo.

Alternativamente, una película de antisol (1 gr) de partículas que tienen un tamaño homogéneo es agregado en 25 mL de la solución azul de metileno (0.02 mM) y acondicionada en la oscuridad bajo agitación de 350 rpm. De manera similar, se observó el mismo fenómeno ocurrió para una película estática entonces la solución se regeneró aprox. cada 2 horas hasta detener la decoloración y en consecuencia las partículas son filtradas y la solución decolorada es descartada.

Se prepararon muestras de Antisol según se mencionó antes y luego se condujo a un formato de ensayo. Primero, se aplican 10 gramos del presente aditivo + Sika® Antisol® pero agitando el contenido de los contenedores antes de aplicar y depositarla en las placas Petri de 90 mm.

- 5 Después de aplicada las placas son agitadas suavemente hasta obtener una película homogénea. Se agregan 10 gramos de Sika® Antisol® en una placa diferente a la descrita inmediatamente antes. Las muestras son secadas por al menos 12 horas. Se agregan 20 ml de solución de azul de metileno (0.02 mM) a las muestras preparadas como se describió antes, después se mantienen en oscuridad por 30 minutos, si la solución es decolorada la solución
- 10 cambió, de otra forma las muestras son revisadas después de 2 horas. Si la decoloración no varía notoriamente el cambio de absorbancia es evaluada por UV-Visible en 30 minutos con solución fresca. Si la absorbancia no varía sobre 10% la muestra está lista para evaluar la fotodegradación. Las muestras son introducidas en cámaras de degradación de luz UVC. La distancia entre las muestras y lámparas es 20 cm y se evalúa la absorbancia a los 30 minutos, 1
- 15 hora, 2 horas y 3 horas. Los gráficos $(A/A_0)*100$ son generados para observar el cambio normalizado de la absorbancia inicial versus tiempo de radiación, respuestas de contraste entre el control y la muestras que tienen el presente aditivo.

- Para muestras de suspensión, primero 1 g de muestra se desprende de una película que tiene
- 20 el presente aditivo + Sika® Antisol®, usando una espátula de limpieza, buscando la comminución de la muestra a hojuelas o lo similar. La muestra sample se ubica en un recipiente de 100 mL. Separadamente, otro recipiente de 100 ml recibe 1 g de Sika® Antisol® proveniente de una película seca de acuerdo a lo descrito inmediatamente antes. Se agrega 25 ml de una solución de azul de metileno (0.02 mM) a las placas que tienen las muestras preparadas y entonces son
- 25 sometidas a 30 min de oscuridad con agitación 350 rpm, si una decoloración ha ocurrido la solución es cambiada de otra forma las placas son revisadas después de 2 horas. Si la solución cambia, es filtrada con filtro de papel convencional descartando la solución decolorada y recuperando el material sólido remanente en el papel filtro. Si la variación de color en la solución
- 30 no es notoria el cambio de absorbancia es evaluada por espectroscopia UV visible en 30 minutos con solución fresca. Si la absorbancia no varía más allá 10% la muestra está lista para evaluar fotodegradación. Para evaluar las muestras turbias, 2 ml de solución se toma y centrifuga a 1400 rpm por 5 minutos y entonces alícuotas (200 μ L) se toman para espectroscopia. La luz UVA está encendida sin detener la agitación. La distancia entre muestras y lámparas es 20 cm para evaluar la absorbancia a 1 hora y 2 horas se agregan puntos dependiendo de la decoloración de la
- 35 muestra. Se generan los gráficos $(A/A_0)*100$ para observar el cambio normalizado de la absorbancia inicial versus el tiempo de radiación, contrastando respuestas entre control y el presente aditivo.

La Tabla 17 y la Figura 20 muestran los resultados de las variaciones $(A/A_0)*100$ para control (Sika® Antisol®) y la mezcla (Sika® Antisol® + Photio (1%)), después de 0, 1, 2 y 3 horas. La Tabla 18 muestra las mediciones relacionadas.

- 5 Tabla 17: Resultados de la degradación AM en películas con Sika® Antisol® y Sika® Antisol® + el presente aditivo

Muestras	(A/A ₀)*100			
	0 horas	1 hora	2 horas	3 horas
Control (Sika® Antisol®)	100 ± 0	94 ± 1	101 ± 5	100 ± 5
Muestra 1% (Sika® Antisol® + Photio)	100 ± 0	88 ± 4	86 ± 4	79 ± 4

Tabla 18

t (h)	Control		P1%	
	Promedio	SD	Promedio	SD
0	100	0	100	0
1	94	1	88	4
2	101	5	86	4
3	100	5	79	4

- 10 La Tabla 19 y la Figura 21 muestran los resultados de las variaciones $(A/A_0)*100$ para control (Sika® Antisol®) y mezcla 1% (Sika® Antisol® + el presente aditivo, P1%) después de 0, 1, 2 y 2.5 horas. La Tabla 20 muestra las mediciones relacionadas.

15 Tabla 19: Resultados de la degradación AM en suspensiones de Sika® Antisol® y Sika® Antisol® + el presente aditivo

Muestras	(A/A ₀)*100			
	0 hora	1 hora	2 horas	2.5 horas
Control (Sika® Antisol®)	100 ± 0	95.9 ± 0.4	48.9 ± 1	32.4 ± 0.7
Muestra 1 (Sika® Antisol® + el presente aditivo)	100 ± 0	23.4 ± 0.8	9.9 ± 0.6	7.8 ± 0.5

Tabla 20

	Control		P1%	
t (h)	Promedio	SD	Promedio	SD
0	100.0	0.0	100.0	0.0
1	66.0	0.4	23.4	0.8
2	48.9	1.0	10.0	0.6
2.5	32.4	0.7	7.8	0.5

Tabla 21: Resultados de degradación AM en Sika® Antisol® y Sika® Antisol® + el presente aditivo en suspensión, a diferentes concentraciones

	Control		0.10%		0.50%		1%	
T (min)	Promedio	SD	Promedio	SD	Promedio	SD	Promedio	SD
0	100	0	100	0	100.0	0.0	100	0
60	88	3	87	1	32.9	0.7	92	1
120	76	2	73	2	10.3	0.7	75	1
180	66	2	60	2	7.6	0.6	58	1

5

La Figura 22 muestra los resultados obtenidos al modificar la concentración del presente aditivo en la matriz (Antisol®). Se obtiene el mejor resultado con el presente aditivo a 0.5% mientras para la mezcla preparada a 1% no se logran resultados como los observados previamente. Se debiera notar que las combinaciones permanecen un mayor tiempo en condiciones ya que hubo una decoloración evidente en ausencia de radiación UV entonces la matriz absorbe grandes cantidades de colorante. Las mezclas fueron hechas de acuerdo con lo mencionado antes pero solo se ajusta la masa de la dispersión del presente aditivo a ser incorporada.

10

15

20

25

Así, la variación de absorbancia es una forma de cuantificar la concentración del colorante y la aplicación de radiación, en presencia o ausencia del catalizador, genera su degradación. De los valores obtenidos se nota que Sika® Antisol® y el presente aditivo muestran un menor $(A/A_0) \times 100$ que Sika® Antisol® luego una concentración menor del colorante con un mayor tiempo de irradiación, adicionalmente, en suspensión, permite una degradación mayor en un menor tiempo aunque se use una lámpara UVA, que tiene menor energía comparada con una lámpara UVC. De la adición del presente aditivo (1%) en la matriz Sika® Antisol® se obtiene un material fotocatalítico dispuesto como película que es capaz de degradar azul de metileno en solución reduciendo su absorbancia de 100% a $79 \pm 4\%$ en 3 horas de radiación con luz UVC mientras Sika® Antisol® sin el presente aditivo no muestra reducción en absorbancia. Pero en suspensión, cuando el presente aditivo es agregado se observa una reducción de la absorbancia normalizada de 100% a $7.8 \pm 0.5\%$ en 2.5 horas de radiación UVA mientras para el control la reducción es de 100% a $32.4 \pm 0.7\%$, i.e., 4 veces mayor. Las mediciones en suspensión

muestran una desviación muy baja en el valor promedio calculado, no sobre 1%. Sin embargo, para la película el error es al menos 1% pero en general soporta 4 y 5%, lo que podría ser causado por la ausencia de agitación y una solución no homogenizada y que muestra zonas teniendo mayor concentración.

5

Al comparar la cantidad del presente aditivo en la matriz, no se observa una linealidad mayor y el comportamiento más remarcado está asociado a la mezcla 0.5%. Finalmente, la degradación principal de azul de metileno se asocia a Sika® Antisol® que tiene el presente aditivo, demostrando que el dopaje de Sika® Antisol® con el presente aditivo confiere actividad fotocatalítica bajo radiación UVA. Una mayor degradación se alcanza cuando se agrega 0.5% del presente aditivo bajo luz UVA y agitación constante.

10

Ejemplo 8: Propiedades hidrofóbicas y catalíticas de telas modificadas con el presente aditivo.

El presente aditivo corresponde a una mezcla de nanopartículas en agua junto con dispersante basado en eter policarboxilato y cualquier otro dispersante para óptimamente asociar con el producto final son aplicados en una porción (10 x 10 cm) de una tela 100% algodón natural, teniendo 144 g/m² de espesor. La tela se sumerge en una suspensión que tiene el presente aditivo (20%) y lo agita por un momento para luego dejarlo estilando y secar a temperatura ambiente. El control es una tela con el presente aditivo.

15

Primero, las suspensiones en agua (300 g agua pura) del presente aditivo (0.3% y 3%) fueron preparados de 4.56 g y 52.94 g del presente aditivo (20%), respectivamente. Las suspensiones fueron agitadas por 10 minutos, y luego, la tela sumergida y sometida a 15 minutos de agitación adicional. Después de terminado, la tela es estilada y secada por 6 horas a temperatura ambiente, y luego lavada con agua y etanol, y subsecuentemente secada por 6 horas a temperatura ambiente. Así, después de preparada y secada la muestra se divide en 4 piezas. El control es tela libre/sin el presente aditivo. La Muestra 1 es tela sumergida en el presente aditivo (0.3%). La Muestra 2 es tela sumergida en el presente aditivo (3%).

20

La hidrofobicidad se mide desde pruebas que consisten en evaluar la capacidad de separación de mezclas de aceite/agua. La tela primero se fija en el filtro. Luego, las mezclas de aceite/agua son arrojadas sobre la tela para alcanzar la separación aceite/agua. La eficacia de la separación para varias las mezclas de aceite/agua es calculada desde la proporción m/m_0 multiplicada por 100%, donde m_0 y m son masa de agua antes y después de la separación, respectivamente.

25

La actividad fotocatalítica es medida por técnica colorimétrica. Se prepara una muestra "stock" de azul de metileno (5 mM), que se prepara de soluciones diluidas (0.02 mM), que a su vez son preparadas desde agua tipo I. El colorante Rodamina B se usa para evaluar desde la muestra

30

35

“stock” (5 mM). Se evaluó la degradación AM y Rodamina B desde las superficies de telas. La degradación es evaluada como un cambio de color versus tiempo. El colorímetro PCR XXM30 fue usado para medir color. PCE XXm30 se usó para medir color ya que puede determinar los siguientes espacios de color: CIE-LAB, CIE-LCh, HunterLab, CIE-Luv, XYZ, RGB. Un LED
 5 teniendo una longitud de onda entre 400-700 nm se usa como fuente de luz integrada. El colorímetro tiene una apertura de 8 mm (diámetro, Ø) y este equipo trabaja con una repetibilidad de $\Delta E^*_{ab} \leq 0.1$. Desde los espacios de color disponible CIE-LAB se escoge ya que es el más usado en estudios fotocatalíticos como se mencionó antes. Las 3 muestras son sometidas a pruebas colorimétricas. Primero, las muestras son teñidas azul de metileno y rodamina B, y
 10 después de secada para medir los parámetros L, a y b usando el colorímetro. Las muestras son agregadas en las cámaras de luz de UVC. La distancia entre las muestras y lámparas es 8 cm, y colores son medidos a 0, 2 y 3 horas.

Los ensayos dinámicos realizados fueron evaluados por el tiempo involucrado en que 10 g agua
 15 pasan a través de una membrana de algodón modificada. La Tabla 22 muestra los resultados de hidrofobicidad en una tela modificada que tiene el presente aditivo.

Tabla 22

Muestra	Tiempo [s]
Control: Tela 0% el presente aditivo	6
Muestra 1: tela teniendo el presente aditivo (0.3%)	9
Muestra 2: tela teniendo el presente aditivo (3%)	25

20 Así, la resistencia de la membrana a agua pasando a través se confirma que está relacionada con la hidrofobicidad del material.

Tabla 23 muestra los resultados de variación para parámetros L, a y b al colorante azul de metileno después de 1, 2 y 3 horas.

25

Tabla 23: Variciones dL, da y db para azul de metileno versus tiempo

dL Blue	Control	0,3% presente aditivo	3% presente aditivo
1 hora	1.59	6.88	2.93
2 horas	1.93	6.39	5.34
3 horas	2.39	9.29	6.43
da Azul	Control	0,3% presente aditivo	3% presente aditivo
1 hora	2.51	25.84	3.31
2 horas	3.51	25.88	32.45
3 horas	1.36	27.53	-14.20

db Azul	Control	0,3% presente aditivo	3% presente aditivo
1 hora	0.55	2.95	5.82
2 horas	2.24	5.42	7.75
3 horas	3.50	9.79	10.76

El eje b es el parámetro que mejor refleja la degradación del colorante, representando componentes amarillo y azul como valores +b (positivo) y -b (negativo), respectivamente. Además, el efecto del presente aditivo en la tela fue efectivamente cuantificado. Ver Figura 24A.

5 La Tabla 24 muestra estas mediciones.

La Tabla 24 muestra la variación de resultados para parámetros L, a y b a Rodamina B, después de 1, 2 y 3 horas.

10 Tabla 24

dL Rodamina B	Control	0,3% presente aditivo	3% presente aditivo
1 hora	0.29	6.65	9.69
2 horas	0.50	8.47	11.63
3 horas	0.36	10.43	6.82
da Rodamina B	Control	0,3% presente aditivo	3% presente aditivo
1 hora	34.03	1.80	88.13
2 horas	32.40	4.40	92.46
3 horas	31.80	4.60	75.27
db Rodamina B	Control	0,3% presente aditivo	3% presente aditivo
1 hora	2.38	12.39	15.66
2 horas	0.29	15.26	17.65
3 horas	3.30	17.15	9.82

De manera similar a AM, el eje b es el parámetro que mejor refleja la degradación del colorante Rodamina B, representando componentes amarillo y azul como valores +b (positivo) y -b (negativo), respectivamente. Además, el efecto del presente aditivo en la tela fue efectivamente cuantificado. Ver Figura 24B. La Tabla 25 muestra estas mediciones.

15 De la evaluación de AM se nota que hay una degradación causado por luz UV ya que hay una variación en el control después de 3 horas de radiación (dB = 3.50), que está potenciada con el presente aditivo (arbitrariamente, nombrado "Photio"), y entonces la actividad fotocatalítica fue demostrada (dB = 10.76 para Muestra 2 conteniendo 3% del presente aditivo). También se

20 confirmó una relación directa entre la concentración del presente aditivo y la degradación del

colorante. La muestra teniendo 0.3% del presente aditivo alcanzó dB 9.79 y la muestra teniendo 3% del presente aditivo alcanzó un dB 10.76.

Para el colorante Rodamina B, la Muestra 2 teniendo 3% del presente aditivo alcanzó hasta dB 17.65 después de 2 horas mientras el control alcanzó sólo dB 3.30 después de 3 horas. Así, el presente aditivo muestra una mejor eficiencia con el colorante Rodamina B comparado a AM. Sin embargo, después de 3 horas la degradación de la muestra que tiene 3% del presente aditivo no aumenta después de las 2 horas. Como opuesto, la Muestra 1 (0.3% del presente aditivo) alcanza un valor de degradación (dB = 17.15) cercano a los exhibidos por la Muestra 2 (3% del presente aditivo). Estos resultados validan la actividad fotocatalítica del presente aditivo en telas, siendo capaces de degradar casi 70% más que el control para AM y más del 80% para Rodamina B.

Ejemplo 9: Desempeño bajo condiciones reales

Para evaluar el presente aditivo bajo condiciones reales, el presente aditivo fue agregado a una pared de 40 m² correspondiente a una mezcla de nanopartículas en agua junto con el dispersante basado en eter policarboxilato y cualquier otro dispersante para óptimamente asociar con el producto final. El presente aditivo (0.3% y 0.6%) fue directamente agregado en potes de pintura de esmalte al agua. Para evaluar la eficacia del presente aditivo se usó un equipo capaz de medir humedad relativa, temperatura, radiación UV y concentración de CH₄, CO, NO, NO₂ y particulados (PM1, PM2.5 y PM10).

Primero, la evaluación comprende 2 etapas: Una primera etapa (arbitrariamente llamada “línea base”) donde las mediciones libres de aditivo fueron realizadas por al menos una semana para entender el comportamiento de los gases y las variables meteorológicas como libre de efecto del presente aditivo. Después se curó la pintura, la etapa 2 comienza con cuantificar el efecto del presente aditivo. Los sensores fueron conectados a la red eléctrica. Dos estaciones de monitoreo de gas realizaron medidas registros cada 2 minutos, y esto se usó para calibrar mediciones, lo que permite un registro local de los parámetros/variables antes mencionados. Las mediciones fueron realizadas por 5 días para la línea base y el presente aditivo, respectivamente. Los parámetros CO, PM2.5 y PM10 fueron comparados con los datos oficiales del sistema nacional de calidad de aire.

Los resultados de temperatura y humedad mostraron las tendencias teóricas esperadas, i.e., un aumento de la humedad relativa para noche-mañana temprano y un descenso de la humedad relativa a mañana-tarde mientras la temperatura muestra un comportamiento opuesto comparado con la humedad. Si se compara el conjunto de datos de línea con la solicitud del presente aditivo la pared se mantiene 2°C sobre la temperatura ambiente durante el día mientras

la humedad relativa disminuye 3% después de aplicar el presente aditivo. Para particulados el comportamiento entre los mismos es similar, a lo largo del día, y para los datos del sistema nacional de calidad del aire, incrementa durante mañana-tarde y decrece durante noche-mañana temprano. El presente aditivo reduce la concentración de particulado para los 3 tipos de material
5 particulado. Durante la tarde, donde hay una mayor radiación, las variables PM1, PM2.5 y PM10 muestran una reducción promedio de aprox. 26%. A las 24 horas, la reducción promedio fue 21% PM1, 20% PM2.5 y 19% PM10. Las concentraciones de CO están entre 0.5 y 5.8 ppm en la línea base y 0.7 y 4.1 ppm para el presente aditivo. Los datos de los sensores son similares a los datos del sistema nacional de calidad del aire. Los resultados de CO son 30% menor que el promedio
10 durante la tarde (cuando hay una mayor radiación) cuando el presente aditivo se aplicó, pero la reducción promedio es 13% después de 24 horas. De manera similar, la concentración de CH₄ se reduce 90% durante la tarde, aunque hay datos de alta variabilidad. Para mañana-tarde (10:00-17:00) se muestra una mayor concentración de gas. La concentración línea base de NO está entre 0.6 y 23.81 ppm después de aplicado el presente aditivo el rango está entre 0.6 y
15 22.15 ppm. La eficacia de remoción es 2% en la mañana (6:00-12:00), 1.2% en la tarde (12:00-19:00), 0.32% en la noche (19:00-24:00) y 0.4% en la mañana temprano (0:00-6:00).

Los sensores de las estaciones de monitoreo de gas usadas muestran resultados dentro de la magnitud y comportamiento reportado por el sistema nacional de calidad de aire para CO y
20 particulado. Los sensores de temperatura y humedad muestran resultados como aquellos teóricamente esperados. La eficacia del presente aditivo para reducir CO, un gas contaminante gas, fue demostrado. 13% como promedio por día. De manera similar, la eficiencia del presente aditivo para remover particulado (PM1, PM2.5 y PM 10) fue demostrada ya que cantidades significativas de remoción se detectaron, la mejor remoción fue una reducción sobre 25% por la
25 tarde. Para NO, la eficiencia de remoción para el presente aditivo es 2% en la mañana, 1.2% en la tarde, 0.32% en la noche y 0.4% en la mañana temprano. Los datos se resumen en la tabla 25 a continuación.

Tabla 25

		Temprano mañana			Mañana			Tarde			Noche		
		Linea base	Presente aditivo	Delta, %	linea base	Presente aditivo	Delta, %	Linea base	Presente aditivo	Delta, %	linea base	Presente aditivo	Delta, %
Temperatura ambiente	Conteo	479.00	600.00	25.26	850.00	899.00	5.76	840.00	1036.00	23.33	1050.00	1050.00	0.00
	Promedio	24.71	25.37	2.65	22.41	27.08	20.87	30.07	30.22	0.51	19.63	19.99	1.84
	Std	4.26	2.14	-49.81	5.69	6.96	22.21	5.15	1.96	-61.99	2.70	2.15	-20.20
	Min	18.17	21.63	19.06	13.47	15.83	17.57	19.14	25.54	33.47	13.43	15.70	16.96
	25%	20.95	23.77	13.47	18.76	20.31	8.24	26.03	28.89	10.99	17.89	18.23	1.87
	50%	23.79	24.93	4.83	21.18	27.77	31.13	30.64	30.15	-1.63	19.81	20.14	1.68
	75%	28.26	26.79	-5.21	24.56	32.81	33.57	34.73	31.38	-9.67	21.38	21.53	0.71
	Max	33.07	30.42	-8.02	38.78	40.61	4.72	38.06	34.59	-9.11	26.04	25.03	-3.89
Humedad	Conteo	479.00	600.0	25.26	850.00	899.00	5.76	840.00	1036.00	23.33	1050.00	1050.00	0.00
	Promedio	26.49	28.19	6.42	34.35	26.26	-23.53	19.30	19.86	2.91	36.58	34.84	-4.74
	Std	8.58	5.47	-36.24	10.97	8.22	-25.04	8.40	4.89	-41.75	8.51	3.32	-61.01
	Min	12.56	19.03	51.24	11.74	13.17	12.16	9.87	12.81	29.72	21.27	27.89	31.14
	25%	20.33	24.22	19.13	26.74	18.73	-29.98	12.38	16.31	31.76	29.28	32.31	10.34
	50%	24.76	27.03	9.15	34.34	24.03	-30.02	16.29	18.42	13.07	37.41	34.53	-7.69
	75%	34.84	31.11	-10.71	43.62	33.46	-23.32	25.75	22.25	-13.57	44.02	36.63	-16.79
	Max	42.08	40.69	-3.30	56.23	43.18	-25.85	39.08	32.98	-15.61	52.61	43.59	-17.15
CO	Conteo	479.00	600.00	25.26	850.00	899.00	5.76	840.00	10.36	23.00	1050.00	1050.00	0
	Promedio	2.65	2.12	-19.89	1.65	1.99	20.57	3.50	2.45	-29.91	1.90	1.68	-11.67
	Std	0.99	0.75	-24.34	0.74	0.94	27.46	1.02	0.72	-29.67	0.73	0.56	-23.34
	Min	1.30	1.20	-8.14	0.48	0.70	44.78	2.03	0.65	-68.02	0.94	0.81	-13.87
	50%	2.32	1.99	-14.19	1.37	1.88	36.63	3.31	2.28	-30.98	1.67	1.45	-12.89
	Max	5.66	3.91	-30.81	4.10	3.97	-3.30	5.83	4.06	-30.29	3.51	3.41	-3.03
CH ₄	Conteo	412.00	254.00	-38.35	379.00	562.00	48.28	742.00	437.00	-41.11	6.06	47.5	-21.62
	Promedio	0.00	0.00	-90.94	0.00	0.00	160.08	0.00	0.00	-88.55	0.00	0.00	99.71
	Std	0.00	0.00	-96.68	0.00	0.00	292.55	0.00	0.00	-78.82	0.00	0.00	70.35
	Min	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	50%	0.00	0.00	72.29	0.00	0.00	41.13	0.00	0.00	-95.68	0.00	0.00	-60.84
	Max	0.00	0.00	-97.27	0.00	0.00	323.52	0.00	0.00	-62.01	0.00	0.00	115.49
NO	Conteo	479.00	600.00	25.26	850.00	899.00	5.76	840.00	1036.00	23.33	1050.00	1050.00	0.00
	Promedio	15.15	15.42	1.78	14.79	14.97	1.18	15.11	15.16	0.32	15.07	15.12	0.35
	Std	3.14	2.81	-10.58	4.12	3.04	-26.22	1.80	1.55	-13.82	2.32	1.73	-25.14
	Min	0.60	0.60	0.00	0.39	0.59	0.00	2.57	4.98	94.04	3.36	2.46	-26.85
	50%	15.64	15.72	0.48	15.67	15.57	-0.59	15.32	15.29	-0.65	15.37	15.26	-0.74
	Max	23.81	22.16	-6.93	23.62	20.73	-12.20	23.11	20.06	-13.16	21.23	20.64	-2.79
PM1	Conteo	479.00	600.00	25.26	850.00	899.00	5.76	840.00	10.38	23.33	1050.00	1050.00	0.00
	Promedio	3.05	3.84	25.76	10.75	8.04	-25.21	8.71	6.43	-26.19	5.49	4.40	-19.74
	Std	1.86	2.26	21.38	6.51	4.07	-37.47	7.68	5.58	-27.25	3.87	1.84	-52.44
	Min	0.00	0.00	-	1.00	1.00	0.00	0.00	0.00		0.00	1.00	
	50%	3.00	3.00	0.00	9.00	7.00	-22.22	6.00	4.00	-33.33	0.00	4.00	-20.00
	Max	9.00	20.00	122.22	30.00	22.00	-26.67	29.00	26.00	-10.34	19.00	29.00	52.63
PM2.5	Conteo	479.00	600.00	25.26	850.00	899.00	5.76	840.00	1036.00	23.33	1050.00	1050.00	0.00
	Promedio	5.33	6.61	23.86	16.76	12.45	-25.70	13.39	10.22	-24.74	9.04	7.32	-18.96

	Std	2.71	3.38	24.81	10.41	6.13	-41.08	11.74	8.52	-27.40	6.13	2.84	-53.72
	Min	0.00	1.00	-	3.00	3.00	0.00	0.00	1.00		0.00	2.00	
	50%	5.00	6.00	20.00	14.00	11.00	-21.43	9.00	7.00	-22.22	8.00	7.00	-12.50
	Max	15.00	33.00	120.00	46.00	34.00	-26.09	47.00	40.00	-14.89	3.00	37.00	23.33
PM10	Conteo	479.00	600.00	25.26	850.00	899.00	5.76	840.00	1036.00	23.33	1050.00	1050.00	0.00
	Promedio	7.01	8.26	17.71	20.00	14.82	-25.90	15.86	12.31	-22.39	10.78	9.28	-13.89
	Std	3.34	4.15	24.17	12.52	6.91	-44.78	13.66	9.82	-28.11	6.72	3.84	-42.86
	Min	1.00	1.00	0.00	3.00	3.00	0.00	0.00	1.03		0.00	3.00	
	50%	6.00	7.00	16.67	16.00	13.00	-18.75	11.00	9.00	-15.18	10.00	8.00	-20.00
	Max	20.00	42.00	110.00	60.00	41.00	-31.67	58.00	50.00	-13.79	35.00	46.00	31.43

Ejemplo 10: Ensayos Microbiológicos

Bacterias previamente aisladas fueron incubadas en un medio LB (medio Luria-Bertani (LB), frecuentemente usado para cultivos de *E. coli*, entre otras bacterias. Se basa principalmente en 3 componentes: NaCl como mineral y triptona/peptona y extracto de levadura como fuente orgánica) bajo agitación constante y a 35°C, hasta alcanzar la fase exponencial (Marr AG. Growth rate of *Escherichia coli*. Microbiol Rev. 1991). Entonces, las bacterias fueron centrifugadas y lavadas en agua estéril, 3 veces. Este medio que tiene el presente aditivo fue inoculado con 100uL de bacteria preparadas según se indicó antes, a diferentes concentraciones (5%, 3%, 1% y 0.3%), bajo agitación (120 rpm) a 35°C por 24 horas. Alícuotas de 100uL de muestras de medio LB a diferente concentración del presente invento fueron tomadas y diluidas seriadamente hasta 10⁻⁸ de agua estéril autoclavada y esparcida en placas de agar LB. Un conteo de colonia se realiza después de 72 horas después de incubada a 35°C. La Tabla 26 muestra los resultados de esta prueba microbiológica.

Tabla 26

Microorganismo	Presente aditivo							
	N, UFC/ml	5%	3%	1%	0,3%	n1, 10%	n2, 10%	n3, 10%
<i>E. coli</i>	68 x 10 ⁸	0	1 x 10 ⁴	< 1 x 10 ⁴	2.2 x 10 ⁸	< 1	2	1
<i>S. aureus</i>	68 x 10 ⁸	0	3 x 10 ⁴	42 x 10 ⁴	25 x 10 ⁸			

Ejemplo 11: Evaluación de las nanopartículas para determinar plasmón y calcular banda prohibida o “bandgap”

En los ejemplos 11 y 12, los siguientes códigos de nanopartículas son usados: TiO₂ (T), ZnO (Z), Al₂O₃ (A), CuO (CO) y Cu (C).

Las nanopartículas T, Z, A, O y C más Tween 80 y agua ultra-pura (alternativamente, agua destilada o etanol) fueron mezcladas. 0.25 g de Tween 80 fue disuelto en 250 mL de agua y 5 recipientes fueron preparados agregando en cada uno 0.25 g de cada nanopartícula. El recipiente 1 – T; el recipiente 2 - Z; el recipiente 3 - A; el recipiente 4 – CO; el recipiente 5 - C. 1 mg/ml de cada mezcla se toma para preparar dispersiones, agitando a 500 rpm por 5 min. Subsecuentemente, las dispersiones son decantadas y 200 µL de la parte superior de la suspensión (libre de material decantado) se toma y disuelve en 9 mL de agua destilada (muestra arbitrariamente llamada DX (donde X se relaciona con el número de recipiente, i.e., 1, 2, 3, 4 o 5). Después 1 mL de cada dispersión se toma y disuelve en agua destilada (muestra arbitrariamente llamada DdX (donde X se relaciona con el número de recipiente, i.e., 1, 2, 3, 4 o 5). Subsecuentemente, un pozo para mediciones UV se prepara como muestra la Tabla 27:

Tabla 27

Fila/Columna	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	control	control	control	Recipiente 1	Recipiente 1	Recipiente 1	D1	D1	D1	Dd1	Dd1	Dd1
B	control	control	control	Recipiente 2	Recipiente 2	Recipiente 2	D2	D2	D2	Dd2	Dd2	Dd2
C	control	control	control	Recipiente 3	Recipiente 3	Recipiente 3	D3	D3	D3	Dd3	Dd3	Dd3
D	control	control	control	Recipiente 4	Recipiente 4	Recipiente 4	D4	D4	D4	Dd4	Dd4	Dd4
E	control	control	control	Recipiente 5	Recipiente 5	Recipiente 5	D5	D5	D5	Dd5	Dd5	Dd5

Fue evaluada una segunda iteración, cada muestra fue sometida a 10 min de agitación a 1000 rpm. Después de aplicada la agitación extendida y una intensidad, la dispersión se mantuvo estable por un mayor tiempo, permitiendo la medición de cada partícula por sí. La banda de prohibición o “Bandgap” se calculó de un $h\nu$ (energía de fotón calculada: $1240/\text{longitud de onda}$) versus gráfico $(ah\nu)^2$, donde una corresponde al coeficiente de absorción. Desde este gráfico, una “bandgap” se obtiene como la intersección del eje X. Las Figs. 26A-26E muestran gráficos por cada nanopartícula. Se debiera notar que T y Z son conocidas como moléculas fotoactivas (Fig. 26A and Fig. 26B). A (Fig. 26C) muestra una señal de incremento, pero el contenedor usado absorbe energía (poliestireno, 230 nm). CO (Fig. 23D) también muestra una absorbancia que incrementa entre 400 y 700 nm, sugiriendo un efecto de fotoactividad potencial. No se observaron interacciones para C (Fig. 23E). la “Bandgap” medida para Z y T es como sigue: 3.1 ± 0.3 y 3.3 ± 0.4 (Ev) respectivamente, así, es posible para Z y T pasar de una banda de valencia a una banda de conductividad.

De los resultados antes mencionados, se realizó la mejor forma de combinación de las nanopartículas, y fue evaluado el espectro UV-VIS para diferentes combinaciones ya que un cambio para la posición del peak, la forma de la curva y la absorbancia general, revelan si el cambio es positivo o negativo. Las combinaciones iniciales fueron como sigue: T, T-Z, T-CO, T-A, T-C, Z, Z-T, Z-CO; Z-A y Z-C.

La Fig. 27A muestra que cuando la mezcla comienza con T se observa una mayor intensidad, siendo las señales más intensivas para T+Z y T+CO. T+Z muestra una combinación de peaks, una pérdida de una señal Z y un desplazamiento ligero de la señal T. T+CO muestra un incremento de absorbancia para el espectro completo, un desplazamiento de la señal T y un incremento de la mayor absorbancia para la región visible, 400-700 nm. Mientras esta última no es observada para Z+CO, reflejando un cambio en la interacción de T+CO permitiendo la captura de energía en el rango de luz visible. Así, las combinaciones que comienzan con T y Z y las combinaciones T+CO y Z+CO fueron posteriormente evaluadas, tales como, (T-CO)-(Z-A-C), (Z-CO)-(T-A-C), T-(CO-Z-A-C), Z-(CO-T-A-C).

Desde esta evaluación y consistentemente con lo observado previamente, una mayor absorbancia en combinaciones que comienzan con T, siendo la combinación (T+CO) + (Z+A+C) la que mostró la mayor intensidad. Así, primero la combinación de nanopartículas T y Z con CO,

que muestran la mayor absorbancia fueron evaluadas para el rango completo del espectro, 250-300 nm, y un detector del equipo fue saturado, lo que sugiere una actividad mayor a la cual el detector puede determinar. Así, una adición simultánea T + CO se realizó y luego Z+A+C es agregado, lo que previamente fue simultáneamente realizado. Este orden de combinación fue usada para obtener una mayor fotoactividad en todos los experimentos descritos en cada ejemplo que se proporciona aquí.

Para evaluar la manufactura una mezcla ajustada (20% presente aditivo) se usó de acuerdo a lo mencionado antes y un surfactante (Tween80®) y co-surfactante (ácido oleico) fue agregado para obtener una dispersión estable y fluida. Un agitador mecánico de paletas fue usado para mezclar a 2000 rpm. Los parámetros evaluados son los siguientes: pH, carga de surfactante/co-surfactante, altura de la fase de separación. La Tabla 28 muestra un resumen de datos y parámetros analizados.

Tabla 28

	Interacciones													
Parámetro a ser evaluado	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Carga sólido, %	10	7.5	15.25	15.15	15.25	15.25	15.25	Derivado de muestra 6	Derivado de muestra 6	20	15.25	15.25	15.25	15.25
Masa de agua, g	225	185	225	225	225	225	1000	Derivado de muestra 4	Derivado de muestra 6	200	200	200	200	200
Ciclos de agitación	1	1	1	3	3	3	5	5 + 3	5 +5	5	5	5	5	5
Tiempo de Descanso entre ciclos, min	No definido	No definido	No definido	No definido	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Ácido oleico, %	0.1	0.1	Sin ácido oleico	0.1	0.1	0.1	0.1	0.125	0.125	0.1	0.1	0.125	0.1	0.125
Tween 80®, %	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.125	0.125	0.1	0.1	0.125	0.1	0.125
Etanol, ml	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
pH	Nd	nd	Nd	Nd	nd	Nd	8.22	Ajustado tardíamente a 9	8.22	No ajustado	9	9	9	9
Tipo de contenedor	Schott 500 ml	Schott 500 ml	Schott 500 ml	Schott 500 ml	Schott 500 ml	Schott 500 ml	Schott 1L y 500 ml	500 ml	1 L	Schott 500 ml	Schott 500 ml	Schott 500 ml	Schott 500 ml	Schott 500 ml
Altura de separación, mm	20	24	17	10	7	-	20	0	20	0	20	20	20	0

La adición de Surfactante (S) y co-surfactante (CS) (0.125%) fue óptima y puede ser inicialmente mezclada con agua a 2000 rpm por 10 min o hasta alcanzar una solución homogénea. Tal solución homogénea es agregada a T y CO y sometida a agitación (2000 rpm) sin un Descanso hasta que los aglomerados estén visiblemente rotos y se obtenga una pasta fluida gris claro. Z-
 5 A-C son simultáneamente agregados a la pasta bajo agitación y después de confirmada la ausencia de aglomerados, la agitación se mantiene por 10 min para luego dar un descanso de 5 min, que se repite 3 veces. Así, se obtiene un aditivo teniendo una separación de fase baja y mayor estabilidad. Este procedimiento de manufactura puede ser escalado aun hasta de 5 a 6 L para el presente aditivo (20%). La estabilidad se preserva al menos 6 meses.

10

Ejemplo 12: Prueba de auto-limpieza por medición del ángulo de contacto

Se evaluó la propiedad de auto-limpieza de esmalte al agua sintético a diferentes concentraciones de nanopartículas. Esta prueba fue realizada de acuerdo con la norma ISO 27448-1 ("Test method for self-cleaning performance of semiconducting photocatalytic materials.
 15 Part 1 – Measurement of water contact angle"). Dos tipos de esmalte fueron evaluados: 1) esmalte al agua (Tricolor® - línea profesional – que tiene protección antibacteriana) a diferentes concentraciones nanopartículas. 2) Esmalte sintético (Tricolor ® - línea profesional – libre de adherencia de mancha) a diferentes concentraciones de nanopartículas.

20 90 g esmalte (sintético y agua) y 3 g de nanopartículas de acuerdo a la matriz de la Tabla 29:

Tabla 29

muestra	Nombre de la Nanopartícula	cantidad, g
1	T	2.10
	CO	0.90
2	T	1.30
	CO	0.60
	Z	1.10
3	T	1.11
	CO	0.47
	Z	0.95
	A	0.47
4	T	1.05
	CO	0.45
	Z	0.90
	A	0.45
	C	0.15

0.5 g de la mezcla final (esmalte + nanopartículas) fueron aplicadas en una superficie cerámica. La superficie de la muestra fue cubierta con una película de ácido oleico y luego una modificación del valor del ángulo de contacto se realizó usando una longitud de onda UV con potencia regulada para una gota de agua que está goteando sobre la superficie de cada muestra. La acción de auto-limpieza se desarrolla por medición del ángulo de contacto de ácido oleico puro ($t = 0$) y la variación del ángulo debido a la degradación eventual bajo irradiación UV del ácido depositado, que puede causar solo si el material de soporte tiene propiedades fotocatalíticas. Las mediciones concluyen cuando el valor de la medición es idéntico al valor de las muestras obtenidas antes de la contaminación con ácido oleico si se observa una variación del valor del ángulo de contacto. Un material fotocatalítico puede ser denominado auto-limpiante cuando se confirma que experimenta una variación en el valor del ángulo de contacto (inicial versus final, después de 76 horas de prueba) y causada por la degradación del ácido oleico ubicado en la superficie. Para comparar, una medición es repetida en una muestra de manera similar cubierta con ácido oleico pero mantenida en la oscuridad por 76 horas. Así, puede ser afirmado inequívocamente que ninguna modificación en el valor del ángulo de contacto es exclusivamente debido a la fotodegradación de la molécula contaminante por radiación UV y la eficacia fotocatalítica del material sometido para prueba pero no para la degradación de ácido oleico natural que no están relacionados a la fotocatalisis.

La muestra es cerámica cubierta con esmalte, por un lado. Primero, una cerámica, pintura o muestra de barniz es manufacturada para generar una película homogénea donde la masa de recubrimiento es medida, previo a conducir un ensayo. También, una solución de ácido oleico es preparada en n-hexano (0.5% v en un matraz volumétrico de 250 ml y se agrega 1.25 mL de ácido oleico y se proyecta con n-hexano). Las muestras son sometidas a radiación UV por 16 horas para degradar cualquier compuesto orgánico que pueda alterar el sistema como se preparó y ser capaz de observar la forma de gota de agua en la superficie después de irradiada. Se registraron por fotografía, los cambios de la admisión irradiación hasta esterilización. Las muestras son sumergidas en una solución por 5 min y luego secadas a 70°C por 15 min, y el ángulo de contacto inicial es medido a temperatura ambiente. Después, las gotas de agua son agregadas sobre la superficie preparada, y registradas por medio de formas fotográficas en la superficie. El ángulo de contacto fue evaluado usando el software ImageJ. Ver Fig. 28. Luego las muestras fueron irradiadas ininterrumpidamente por 2, 4, 6, 24 y 48 horas. Entonces, se repite y observan los cambios en la forma y el ángulo de contacto por 72 horas de irradiación. Cuando la superficie es similar a aquella del ácido oleico el ensayo termina.

Las Figuras 28A y 28B muestran imágenes tomadas desde el software mencionado para diferentes etapas, preparación e iteración.

La Tabla 30 muestra los resultados de las mediciones del ángulo de contacto para una cerámica libre/sin tratamiento de ácido oleico (AO), t = 0 (con tratamiento AO pero libre de radiación UV A), 48 horas de exposición UV y 72 horas de exposición UV. Se tomaron 5 mediciones por cerámica por tiempo, y se calculó un promedio y desviación estándar (STD).

Tabla 30: Resultados del ángulo de contacto

Esmalte	Nanoparticulas	Sin AO	T = 0 h	T = 48 h	T = 72 h
EA	T	57.7	65.3	60.8	52.1
ES	T	66.6	62.2	50.1	44.1
EA	T + CO	57.1	35.2	34.6	41.8
ES	T + CO	76.2	62.4	64.2	62.5
EA	T + CO + Z	60.5	62.8	55.8	51.4
ES	T + CO + Z	80.3	73.2	64.2	63
EA	T + CO + Z + A	62	56.7	63.6	55.1
ES	T + CO + Z + A	69.9	84.1	70.1	59.4

EA = esmalte al agua. ES = esmalte sintético

Tabla 31: Mediciones del ángulo de contacto, esmalte sintético (ES) y esmalte al agua (EA) + T

EA + T	N° de Medición del ángulo de contacto					Promedio	STD		ES + T	N° de Medición del ángulo de contacto					Promedio	STD
	1	2	3	4	5					1	2	3	4	5		
sin AO	56.7	54.5	59.3	60.2	57.7	57.7	2.0		Sin AO	66.75	64.15	69.33	67.38	65.3	66.6	1.8
0	58.034	64.6	74.1	69.05	60.9	65.3	5.7		0	62.12	66.34	60.21	61.35	61.2	62.2	2.1
2	58.15	57.18	56.19	63.3	67.19	60.4	4.2		2	67.2	69.79	68.29	70.1	68.2	68.7	1.1
4	56.8	61.1	63.7	61.08	58.4	60.2	2.4		4	61.13	59.41	61.78	57.05	58.03	59.5	1.8
6	55.14	61.161	65.6	66.03	62	62.0	3.9		6	62.6	61.9	60.2	60.56	60.4	61.1	0.9
24	65.09	67.07	61.3	64.2	65.8	64.7	1.9		24	58.3	59.1	57.23	58.3	59.2	58.4	0.7
48	57.5	66.9	64.4	55.2	60.5	60.8	4.4		48	45.6	49.6	49.56	52.2	53.5	50.1	2.7
72	49.5	54.9	53.13	51.05	52.1	52.1	1.8		72	42.3	42.33	42.45	52.1	41.3	44.1	4.0

57

Tabla 32: Mediciones del ángulo de contacto, esmalte sintético (ES) y esmalte al agua (EA) + T + CO

EA + T + CO	N° de Medición del ángulo de contacto					Promedio	Std		ES + T + CO	N° de Medición del ángulo de contacto					Promedio	STD
	1	2	3	4	5					1	2	3	4	5		
sin AO	55.6	54.5	59.3	54.7	61.5	57.1	2.8		sin AO	81	80.3	76.95	72.6	70.3	76.2	4.2
0	33.2	34.4	36.8	36.5	35.2	35.2	1.3		0	56.51	57.7	56.5	72.28	69.07	62.4	6.8
2	30	31.4	24.7	24.71	28.61	27.9	2.7		2	58.35	56.77	71.38	53.5	49.5	57.9	7.4
4	21.6	12.86	13.6	0	0	9.6	8.4		4	42.5	43.1	53.1	49.7	47.1	47.1	4.0
6	6.001	9.2	7.6	7.6	7.6	7.6	1.0		6	55.8	55.39	71.2	72.8	68.49	64.7	7.6

24	9.2	21.7	22.015	17.6	17.6	17.6	4.6		24	62.33	65.68	61.72	63.2	63.2	63.2	1.3
48	26.1	26.109	43.1	43.11	34.6	34.6	7.6		48	60	63.36	64.3	65.02	68.4	64.2	2.7
72	28.9	42.1	35.86	52.14	50.13	41.8	8.7		72	61.21	63.61	61.21	62.33	63.89	62.5	1.1

Tabla 33: Mediciones del ángulo de contacto, esmalte sintético (ES) y esmalte al agua (EA) + T + CO + Z

EA + T + CO + Z	N° de Medición del ángulo de contacto					Promedio	Std		ES + T + CO + Z	N° de Medición del ángulo de contacto					Promedio	STD
	1	2	3	4	5					1	2	3	4	5		
Sin AO	55.2	60.8	64.07	60.9	61.4	60.5	2.9		sin AO	91.97	89.377	77.16	71.68	71.3	80.3	8.8
0	63.89	57.76	66.42	65.96	60	62.8	3.4		0	74.17	74.17	71.59	69.64	76.2	73.2	2.3
2	53.89	54.76	60.7	63.41	62,96	59.1	4.0		2	60	53.81	69.172	41.41	36.68	52.2	11.9
4	48.5	57.5	60.5	55.5	55.5	55.5	3.9		4	46.37	49.29	49.73	48.19	45.75	47.9	1.6
6	48.5	57.5	60.5	55.5	55.5	55.5	3.9		6	33.86	42.16	42.16	47.78	51.021	43.4	5.9
24	54.17	65.5	67.1	65.09	63	63.0	4.6		24	64.15	47.7	46.29	48.7	56.94	52.8	6.8
48	53,1	60.45	56.2	53.77	55.67	55.8	2.6		48	64.37	61.72	73.66	57.2	64.2	64.2	5.4
72	47.59	47.59	52.7	52.7	56.45	51.4	3.4		72	61.13	67.71	66.42	68.9	50.64	63.0	6.7

Tabla 34: Mediciones del ángulo de contacto, esmalte sintético (ES) y esmalte al agua (EA) + T + CO + Z + A

EA + T + CO + Z + A	N° de Medición del ángulo de contacto					promedio	STD		ES + T + CO + Z + A	N° de Medición del ángulo de contacto					Promedio	STD
	1	2	3	4	5					1	2	3	4	5		
Sin AO	63.2	61.08	63.02	61.2	61.4	62.0	0.9		Sin AO	75.2	63.2	69.15	72.5	69.35	69.9	4.0
0	60	60	53.65	55.5	54.3	56.7	2.8		0	88.2	93.95	82.07	79.5	76.99	84.1	6.2
2	42.8	46.5	49.07	54.3	56.9	49.9	5.1		2	74.4	68.67	75.99	73.39	63.25	71.1	4.6
4	52..9	42.4	46.1	45.07	58.5	49.0	5.9		4	63.42	60	72.2	70	71.54	67.4	4.8
6	56.7	57.4	59.19	54.9	56.9	57.0	1.4		6	70.1	57.12	45.96	49.37	50.24	54.6	8.6
24	48.1	53.1	50.7	59.2	56.07	53.4	3.9		24	66.8	68.38	63.25	72.89	70.52	68.4	3.3
48	55.37	67.9	60.9	64.4	69.2	63.6	5.0		48	70.1	68.44	67.38	73.2	71.3	70.1	2.1
72	56.25	58.03	51.31	56.25	53.86	55.1	2.3		72	57.12	62.18	57.12	57.12	63.6	59.4	2.9

La muestra de esmalte al agua + T muestra un ángulo de contacto progresivamente incrementado después de irradiado de $t=0$ hasta $t = 72$ horas, tornándose casi al valor original que se midió antes de aplicar ácido oleico en la superficie, causado por la eficiencia fotocatalítica del material, que puede degradar ácido oleico bajo irradiación UV. Después de 72 horas, el ácido oleico ha sido casi totalmente degradado y el ángulo de contacto se torna cercano al valor original mostrado por la cerámica. Como opuesto, el esmalte sintético + T no muestra un comportamiento claro porque el ángulo de contacto a 72 horas es 20° menor al ángulo original.

Después de agregar T + CO al esmalte al agua el ángulo de contacto se mantiene en relación al mismo análisis para EA + T (ambos, 57°). Pero después del tratamiento con AO la superficie se torna mucho más hidrofílico, alcanzando 35° a $t = 0$ y aún 6° a $t = 6$. Finalmente, a 72 horas el valor es lentamente cercano al valor original (42° versus 57°). Para el esmalte sintético + T + CO, un ángulo de 76° puede ser observado, que es 10° mayor al esmalte sintético + T (66°). Así, después que fue agregado CO a la superficie, es más hidrofóbico. De lo contrario, después de las primeras 4 horas de radiación el ángulo de contacto decrece hasta 47° , y luego, el mismo aumenta hasta aprox. 64° , mostrando ligeras variaciones $\pm 1^\circ$ entre 48 y 72 horas. El comportamiento del esmalte sintético + T + CO + Z, es similar para ES + T + CO.

La muestra EA + T + CO + Z muestra un ángulo de contacto inicial 3° mayor comparado a EA + T y EA + T + CO. Además, se observa una variación de ángulos versus tiempo, pero es menos notoria que los casos antes mencionados. Lo similar ocurre para EA + T + CO + Z + A y ES + T + CO + Z + A.

Así, EA + T, EA + T + CO, son productos de auto-limpiado ya que muestran una variación en el ángulo de contacto al comienzo y al final de las pruebas (72 horas) causada por la degradación del ácido oleico después de ser ubicado en la superficie de la partícula.