

BALDOSAS CERÁMICAS FOTOCATALÍTICAS: FACTORES CLAVES PARA EL AUMENTO DE ESCALA A NIVEL INDUSTRIAL (Y LA CUESTIÓN ABIERTA DEL COMPORTAMIENTO)

**Mariarosa Raimondo⁽¹⁾; Chiara Zanelli⁽¹⁾; Guia Guarini⁽¹⁾;
Michele Dondi⁽¹⁾; Fabrizio Marani⁽²⁾; Ludovica Fossa⁽²⁾**

⁽¹⁾ISTEC-CNR, Institute of Science and Technology for Ceramics, Via Granarolo
64, 48018 Faenza (Italia)

⁽²⁾System Group, Via Ghiarola Vecchia 73, 41042 Fiorano Modenese (Italia)
mariarosa.raimondo@istec.cnr.it

RESUMEN

Se obtuvieron superficies cerámicas fotocatalíticas y altamente hidrófilas mediante la deposición de recubrimientos de TiO₂ nanoestructurados sobre placas grandes de gres porcelánico, producidas por la tecnología *Lamina*. Se utilizaron diferentes técnicas (rodillo de silicona e impresión por chorro de tinta) para aplicar los recubrimientos de nanotitania sobre los productos sinterizados a nivel industrial en un conjunto de condiciones experimentales (carga de titania, cobertura superficial) y acabados superficiales (esmaltados/no esmaltados) mediante fases adicionales de recocido. Con la caracterización física y funcional completa de las superficies recubiertas se ha podido evaluar su viabilidad, a través del aumento de escala a nivel industrial desde una línea piloto (formato de baldosa de 40x40 cm) a la planta de producción (formato de placa de 300x100 cm), por medio de la adopción de soluciones tecnológicas apropiadas, filoambientales y rápidas. Se comentan los factores clave que influyen en la actividad fotocatalítica, al tratar la cuestión abierta del comportamiento real alcanzable sobre las baldosas cerámicas.

1. INTRODUCCIÓN

En el campo de las baldosas cerámicas, la realización de dimensiones todavía más grandes y grosores reducidos es un fenómeno industrial de actualidad que requiere soluciones técnicas innovadoras capaces de fabricar placas cerámicas con dimensiones de hasta 3,6 x 1,2 metros cuadrados y grosores de 3–4 mm [1-3].

Las placas de gres porcelánico de formato grande son apropiadas para las aplicaciones tanto en el exterior como en el interior, como elementos de edificación y de construcción [1-3] – es decir, para recubrimientos de suelo y pared, techos, fachadas ventiladas, paneles aislantes, revestimientos de túneles – en combinación especialmente con la funcionalización de su superficie, al proporcionar comportamientos de auto-limpieza y descontaminación [4-7]. Las superficies fotocatalíticas – obtenidas mediante la deposición de una capa de dióxido de titanio – son capaces de reducir la contaminación atmosférica, evitando que los materiales lleguen a ensuciarse y a oscurecerse, mejorando la seguridad ambiental y la calidad de vida [8-10]. Asimismo, la alta hidrofiliidad, inducida por los recubrimientos de TiO_2 , también potencia el comportamiento *antiniebla* y *autolimpiador* [11-12].

Sin embargo, las aplicaciones a gran escala son actualmente todavía limitadas debido a los obstáculos tecnológicos relacionados con el aumento de escala a nivel industrial de los materiales funcionalizados. Las principales limitaciones consisten en la necesidad de:

- (i) inertizar el fotocatalizador en un sustrato inerte, como la superficie cerámica, por técnicas apropiadas de deposición y de sinterización [7,13];
- (ii) modificar los ciclos de producción (*p. ej.* al incluir fases adicionales de recocido) para evitar la transformación de la fase de anatasa a rutilo [14-15];
- (iii) conseguir materiales de comportamiento duradero capaces de preservar en el tiempo sus funcionalidades adicionales en diferentes condiciones de trabajo [16].

En los últimos años, en muchos trabajos se ha estudiado la actividad catalítica y la humectabilidad fotoinducidas de las superficies de TiO_2 [6.9.10], destacando el papel desempeñado por las variables de proceso y de producto [12.18-20]. En el sector de la construcción, sin embargo, existen algunos parámetros adicionales – es decir, superficies anchas a procesar, disponibilidad de las técnicas de deposición, mantenimiento de la velocidad de salida habitual, coste del producto final – que constituyen puntos críticos a resolver y que requieren unas soluciones técnicas adecuadas. Por otra parte, las normas más recientes para la evaluación de la fotoactividad en función de la degradación de NO_x (UNI 11247), los colorantes orgánicos (UNI 11238-2) o el comportamiento humectante (ISO 27448) implican la puesta a punto de métodos y procedimientos fiables. La razón por la que algunos recubrimientos son superhidrófilos, pero no activos en la descomposición de los colorantes orgánicos, NO_x o BTEX queda todavía por aclarar.

En este trabajo, se elaboraron recubrimientos nanoestructurados de TiO_2 sobre placas de gres porcelánico de formato grande utilizando tecnologías de deposición industrial, como la impresión por chorro de tinta y la impresión por rodillo, ya disponibles en muchas plantas de fabricación para fines decorativas. En este contexto, se ha investigado la posibilidad de obtener, en una sola fase, la deposición del semiconductor activo y la microestructuración directa de las superficies cerámicas. Los objetivos han sido:

- (i) evaluación del efecto de las variables de proceso – metodología de la deposición, proporción del fotocatalizador y tratamientos térmicos – en la estructura del recubrimiento;
- (ii) evaluación tanto del comportamiento humectante como de la fotoactividad de las superficies funcionalizadas procesadas de diferentes maneras;
- (iii) breve análisis de las ventajas u obstáculos técnicos relacionados con el aumento de escala a nivel industrial de los materiales de construcción fotoactivos en el marco de la discusión abierta sobre el comportamiento eficaz de las baldosas cerámicas.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Se seleccionaron diferentes superficies de gres porcelánico (PS) de un fabricante industrial (tabla 1): baldosas esmaltadas (G) y no esmaltadas (U) fueron muestreadas como productos semielaborados (series G* y U*, crudos) y productos acabados (series GF y UF, cocidos). Todos los productos fueron caracterizados completamente, descritos en un trabajo anterior [1].

Una suspensión de 100% nano-anatasa comercial (Colorobbia Italia) fue impresa en las superficies cerámicas; la suspensión presenta un tamaño de partícula medio de 10 nm (dispersión de luz dinámica, modelo Zetasizer Nanoseries de Malvern Instr.), una tensión superficial de aproximadamente $40 \text{ mN}\times\text{m}^{-1}$ (tensiómetro modelo OCA 15 de Data Physics Instr.) y valores de viscosidad de 32 y 6 $\text{mPa}\times\text{s}$, respectivamente, a temperatura ambiente y a 80°C (reómetro rotacional modelo C-VOR 120 de Bohlin).

Las capas de nano- TiO_2 se depositaron mediante: a) impresión por rodillo (equipo de System Rotocolor®, utilizando rodillos disponibles en línea a escala piloto y b) impresión por chorro de tinta (dispositivo modelo JA 256/80 AAA de Spectra Galaxy; tamaño de gota: 80 pL, velocidad de gota $8 \text{ m}\times\text{s}^{-1}$, frecuencia de gota 20 kHz). Se utilizaron proporciones muy diferentes de anatasa: desde 0,4 hasta $4,6 \text{ g}\times\text{m}^{-2}$ en las superficies de gres porcelánico, tanto no esmaltado como esmaltado sin recubrimiento (tabla 1).

	Esmaltado	No esmaltado	TiO ₂ por Rotocolor® (g/m ²)	Proporción de TiO ₂ por chorro de tinta (g/m ²)	Condiciones de tratamiento térmico
Referencia	G	U			
Crudo	G1*	U1*	1,4	-	Horno de rodillos eléctrico Ciclo industrial 1210°C, 50 min
	G2*	U2*	2,0	-	
	G3*	U3*	3,4	-	
	G4*	U4*	3,7	-	
	G5*	U5*	4,6	-	
	G6*	U6*	-	0,4	
	G7*	U7*	-	0,6	
Acabado	GF1	UF1	1,4	-	Horno de cámara eléctrico Recocido desde 400°C hasta 1000°C, 60 min
	GF2	UF2	2,0	-	
	GF3	UF3	3,4	-	
	GF4	UF4	3,7	-	
	GF5	UF5	4,6	-	
	GF6	UF6	-	0,4	
	GF7	UF7	-	0,6	

Tabla 1. Muestreo de las superficies de PS, proporciones de TiO₂ impresas y condiciones de tratamiento térmico

Las muestras semielaboradas G* y U* se cocieron en un horno de rodillos industrial a una temperatura máxima de 1210°C, con un ciclo térmico de 50 minutos, mientras que los productos acabados (serie GF, UF) experimentaron fases de recocido en un horno de cámara de laboratorio a temperaturas de 400, 600, 800 and 1000°C con un ciclo térmico de aproximadamente 60 minutos (tabla 1).

La composición de fase y la estabilidad de las capas de TiO₂ se determinaron mediante difracción por rayos-X (DRX, LynkEye detector de Bruker D8, con radiación CuK α , 10-80°2 θ , 16 s de tiempo equivalente por paso), cuantificando la relación anatasa/rutilo mediante el refinamiento de Rietveld y el tamaño del cristalito de anatasa mediante la ecuación de Debye-Scherrer (LaB₆ material de referencia, SRM660a) [22]. La microestructura superficial se investigó mediante observaciones por MEB (Leica Cambridge Stereoscan 360) and microscopía confocal (Leica Cambridge Microsystem Heidelberg GmbH).

La humectación de las superficies fue evaluada mediante el ángulo de contacto (CA) con el agua (tensiómetro modelo OCA 15 de Data Physics Instr.); para cada superficie, se midió los CA en diferentes puntos, obteniendo valores medios antes y después de la irradiación durante 2 horas con una lámpara UV-A (OSRAM Ultra-Vitalux 300 W, intensidad de luz de 3 mW×cm⁻² en el intervalo de 300–400 nm). La actividad fotocatalítica de las placas cerámicas seleccionadas se determinó según:

- (a) la degradación de una gotita de una solución de azul de metileno (MB) (500 ppm en agua) depositada en la superficie y que se dejó secar, determinando un índice de degradación por MB a partir de la modificación de la absorbancia (Eye-One, GretagMacbet™) antes y después de la irradiación con la lámpara UV-A durante 30, 60, 120, 180 y 240 minutos;
- (b) el grado de oxidación de una mezcla de óxidos de nitrógeno (NO+NO₂) en un reactor de cámara, equipado con un detector de quimioluminiscencia (fuente NO_x: 0,03 l/min; T: 24 ± 1°C; HR: 44 ± 5 %; intensidad UV-A: 5 mW×cm⁻²).

Se comprobaron la durabilidad y el comportamiento duradero de los recubrimientos en función de las variaciones de humectabilidad después de la abrasión por cepillado (2500 ciclos) con un detergente neutro. El CA del agua-recubrimiento de las superficies envejecidas se midió después de la irradiación por UV-A.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Composición de la fase superficial

Debido a los procesos de sinterización actuales en la fabricación de los materiales de construcción, es preciso seleccionar unas condiciones experimentales capaces de preservar la anatasa en la forma depositada como la fase activa, impidiendo tanto el crecimiento del cristalito como la transformación de la anatasa a rutilo [23-24]. El análisis de la composición de la fase superficial permitió cuantificar la relación anatasa/rutilo, es decir $100 \cdot A / (A + R)$, en función de las condiciones de proceso (fig. 1).

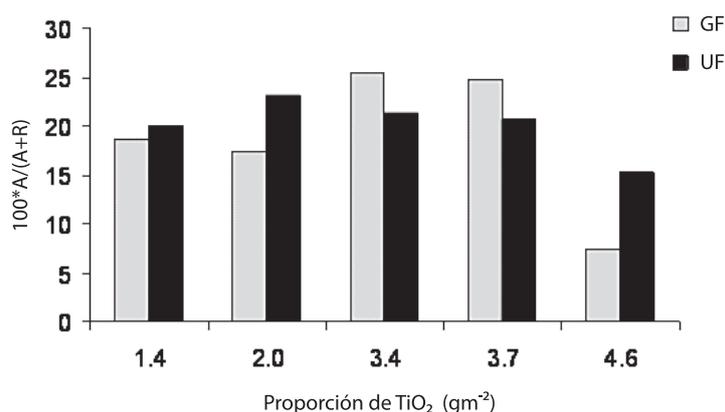


Figura 1. Relación anatasa/rutilo en la muestras GF and UF después del recocido a 1000°C

Se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- independientemente del procedimiento de la deposición y la proporción de TiO_2 , la anatasa es la única fase detectada en ambas superficies GF and UF para el recocido térmico hasta 600°C ;
- la transformación de anatasa a rutilo se produce a una temperatura más alta, pero mientras que a 800°C se pueden detectar solo unas pequeñas trazas de rutilo, a 1000°C la anatasa en la superficie se reduce de forma drástica y la relación de anatasa/rutilo alcanza valores entre 7% y 25% para las muestras de GF y entre 15% y 23% para las de UF (fig. 2);
- en general, las superficies esmaltadas presentan un intervalo de anatasa/rutilo más amplio y la cinética de la transformación es más rápida cuando se depositan proporciones más altas de TiO_2 por la tecnología del rodillo;
- se produce una transformación completa de la anatasa durante la cocción industrial a 1210°C , de modo que el rutilo es la única fase encontrada.

En cuanto al tamaño del cristalito, se puede dibujar una cierta tendencia general: hasta los 600°C , el tamaño cristalino se encuentra en el intervalo de 15–20 nm, siendo todavía comparable con aquel de la anatasa en la forma depositada; a continuación, los cristalitos crecen bastante rápidamente con las capas de TiO_2 depositadas mediante la impresión por rodillo, presentando dimensiones de partícula entre 90 y 150 nm, mientras que la impresión por chorro de tinta genera un tamaño cristalino más o menos entre 60 y 80 nm. La velocidad de crecimiento del cristalito (calculada para la serie UF como la razón entre la diferencia del tamaño del cristalito a una temperatura más alta y más baja y el intervalo de temperatura, fig. 2) depende de una manera más compleja de la tecnología de impresión y de la proporción de las partículas activas en la superficie. Es muy evidente, sin embargo que, en el intervalo de $800\text{--}1000^\circ\text{C}$, la velocidad de crecimiento es mucho más rápida, con la sola excepción de la muestra UF6.

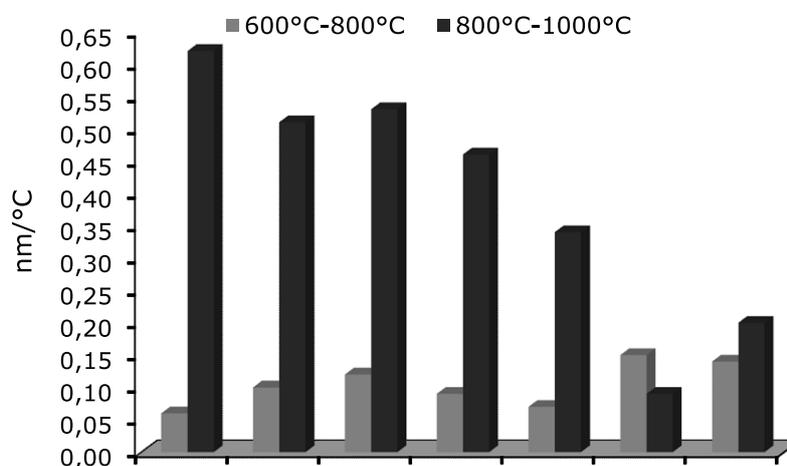


Figura 2. Velocidad de crecimiento del cristalito (nm/°C) en el intervalo de $600\text{--}800^\circ\text{C}$ y de $800\text{--}1000^\circ\text{C}$

3.2 Microestructura y morfología del recubrimiento

Los análisis por MEB y por microscopía confocal proporcionaron un aspecto diferente de las superficies funcionalizadas obtenidas mediante la impresión por rodillo (GF1) y por chorro de tinta (GF6), tratadas térmicamente a 800°C y 1000°C (figuras 3 y 4).

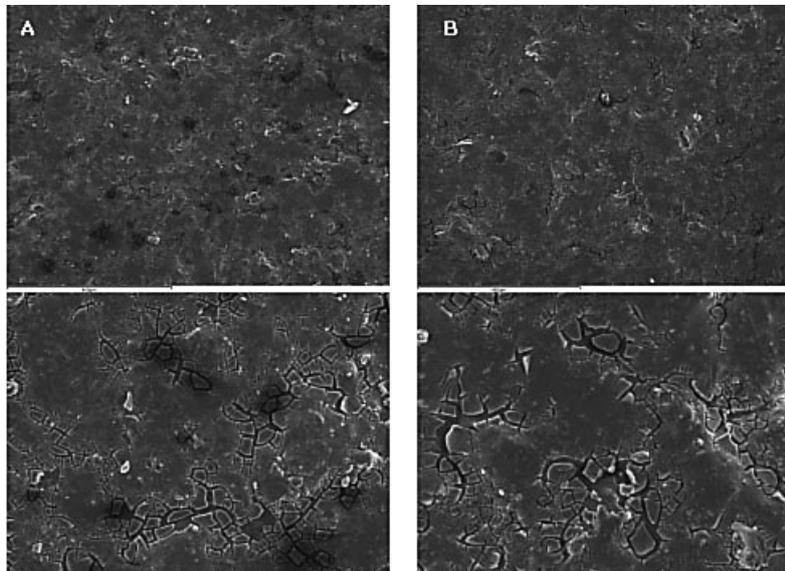


Figura 3. Micrografías por MEB de la muestra GF1 después del recocido a 800°C (A) y a 1000°C (B) a dos ampliaciones: 400 μm y 100 μm.

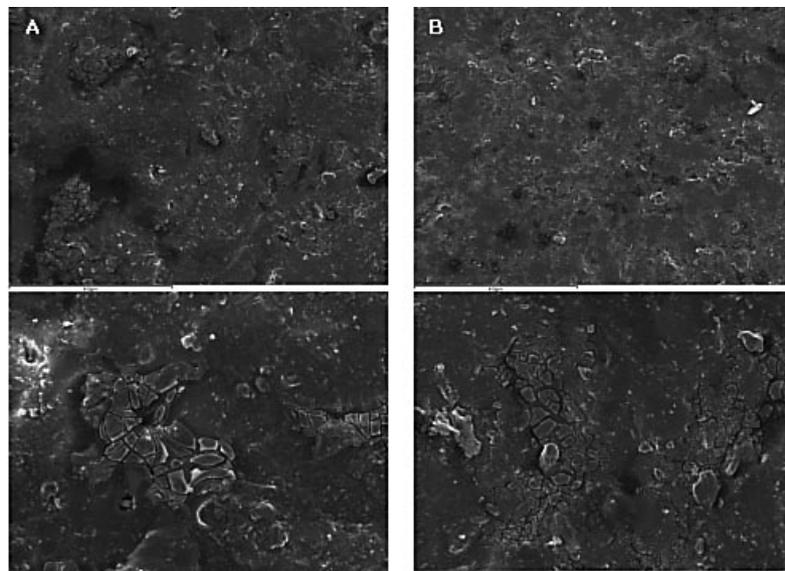


Figura 4. Micrografías por MEB de la muestra GF6 después del recocido a 800°C (A) y a 1000°C (B) a dos ampliaciones: 400 μm y 100 μm.

Para ambas muestras, las capas de TiO_2 pueden detectarse a una ampliación mayor; sin embargo, el recocido a 1000°C deja las superficies más lisas si se comparan con la textura obtenida a 800°C. Las partículas de TiO_2 se presentan como un ensamblaje de escamas, cuya distribución espacial y frecuencia dependen de la técnica de deposición, siendo mayores cuando se utiliza la impresión por

rodillo y se deposita una proporción superior de TiO_2 (muestras GF1, fig. 3). Estas apreciaciones parecen apoyadas sobre la base de los análisis por la microscopía confocal (fig. 5) que revelan que el grosor del recubrimiento varía desde aproximadamente $70\ \mu\text{m}$ cerca de (impresión por chorro de tinta) hasta $100\ \mu\text{m}$ (impresión por rodillo) y que, independientemente de la temperatura de recocido, las superficies impresas por chorro de tinta presentan un recubrimiento más continuo en comparación con las otras. Sin embargo, cabe destacar que:

- i) ambas técnicas son apropiadas para obtener el dibujo directo y la cobertura de grandes zonas;
- ii) proporciones de TiO_2 tan pequeñas como $0,5\text{--}0,6\ \text{g}\times\text{m}^{-2}$ son, en cualquier caso, suficientes para generar recubrimientos funcionales con textura;
- iii) la técnica de deposición es una cuestión crítica a la hora de asegurar una textura de nanotitania apropiada en la superficie cerámica.

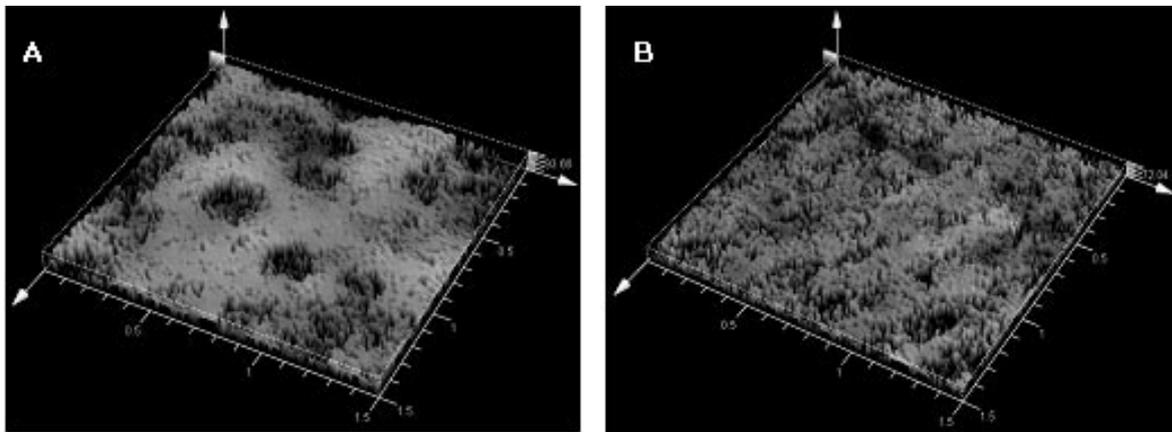


Figura 5. Imágenes microscópicas confocales de las muestras de GF1 (A) y de GF6 (B). El plano x - y es de $1,5\times 1,5\ \text{mm}$, el eje- z es de $93\ \mu\text{m}$ (A) y de $72\ \mu\text{m}$ (B).

3.3 Humectabilidad superficial e hidrofiliidad fotoinducida

Se determinaron los ángulos de contacto (CA) con agua de las superficies recubiertas de TiO_2 , antes y después de la irradiación, tomando las placas sin recubrimiento, fabricadas de forma industrial, de referencia (CA= 47° y 56° para las baldosas esmaltadas y no esmaltadas, respectivamente). Antes de la irradiación, el CA de las superficies recubiertas es bastante variable con los tratamientos térmicos, confirmando la tendencia hacia una pobre hidrofiliidad (tabla 2); a raíz de la exposición a la luz UV-A, con la excitación de la banda prohibida de la capa del semiconductor, el CA de todas las muestras tratadas hasta 800°C – funcionalizadas por ambas técnicas de impresión – disminuye rápidamente y se aproxima a valores por debajo de 5° , generando por tanto las superficies superhidrófilas donde las gotitas de agua se extienden [8,10-11]. Las excepciones son aquellas muestras funcionalizadas que experimentaron un recocido a 1000°C o la cocción industrial a 1210°C , cuyos valores de CA después de una irradiación prolongada son muy simi-

lares a los de las superficies recubiertas, todavía sin activar. Este comportamiento, tal y como se esperaba, se debe en gran medida a la transformación de anatasa a rutilo la cual, simulando los ciclos rápidos de los hornos de baldosas cerámicas, se produjo en un amplio intervalo térmico entre 600 y 1200°C, incluso cuando la velocidad máxima de transición de fase se encuentra alrededor de 900–1000°C.

En su conjunto, se puede decir, por una parte, que la impresión por chorro de tinta es apropiada para obtener materiales estructurados de capa superior fotoactiva con una actitud mejorada para enlazar las moléculas de agua al gestionar proporciones de TiO₂ muy bajas; esto implica - como una cuestión clave - un aumento muy limitado del coste de los productos funcionalizados, especialmente cuando el proceso tiene que ver con elementos de formato grande. Por otra parte, el equipo Rotocolor® mismo puede encontrar aplicaciones extensas, más allá de las decorativas, en el control de la humectabilidad superficial con la deposición de la nano-suspensión, gracias también a la velocidad del proceso y a la facilidad de las operaciones de limpieza, permitiendo la gestión cómoda de las diferentes suspensiones.

Temperatura	400°C	600°C	800°C	1000°C	1210°C
GF1	46 (<5)	24 (<5)	34 (<5)	19	20 (G1*)
GF2	43 (<5)	23 (<5)	35 (<5)	15	26 (G2*)
GF3	49 (<5)	27 (<5)	32 (<5)	17	23 (G3*)
GF4	50 (<5)	24 (<5)	40 (<5)	19	25 (G4*)
GF5	52 (<5)	25 (<5)	35 (<5)	22	26 (G5*)
GF6	44 (<5)	31 (<5)	35 (<5)	18	20 (G6*)
GF7	51 (<5)	33 (<5)	40 (<5)	25	36 (G7*)
UF1	51 (<5)	25 (<5)	31 (<5)	23	30 (U1*)
UF2	52 (<5)	21 (<5)	36 (<5)	18	43 (U2*)
UF3	41 (<5)	28 (<5)	19 (<5)	17	23 (U3*)
UF4	46 (<5)	30 (<5)	29 (<5)	13	33 (U4*)
UF5	53 (<5)	25 (<5)	39 (<5)	19	41 (U5*)
UF6	42 (<5)	45 (<5)	31 (<5)	9	23 (U6*)
UF7	47 (<5)	51 (<5)	39 (<5)	18	26 (U7*)

Error experimental relativo de 5%

Tabla 2. Comportamiento humectante de las superficies recubiertas de TiO₂, antes de la irradiación, como ángulos de contacto (°) después de las fases de recocido (series GF, UF) o la cocción industrial (series G, U*). Entre paréntesis los CA después de la irradiación*

3.4 Actividad fotocatalítica de las superficies cerámicas

Degradación del azul de metileno: entre los colorantes orgánicos, el ensayo de azul de metileno (MB) se utiliza de forma extendida para evaluar la actividad de las capas de TiO_2 , ya que el MB presenta un fuerte poder de mancha, constituyendo de este modo un ensayo muy severo para la capacidad de foto-oxidación de los semiconductores [25-28].

En este trabajo, se han elegido dos superficies representativas recubiertas de TiO_2 – recocidas a 600 o a 800°C, respectivamente – y se evaluó su actividad en la degradación de una solución muy concentrada de MB (fig. 6, donde se ha representado el porcentaje de la degradación de MB contra el tiempo de irradiación). La eficiencia de las muestras recubiertas es muy alta en comparación con la no recubierta, pero la cinética del proceso depende de las condiciones de recocido: la degradación de MB por la muestra tratada a 600°C alcanza, después de solo 30 minutos de irradiación, unos valores próximos al 90% y, después de más o menos una hora, es casi completa. Por otra parte, la muestra tratada a 800°C, aunque es capaz de promover una degradación completa del colorante después de más o menos una hora, presenta una cierta inercia a la hora de activarse.

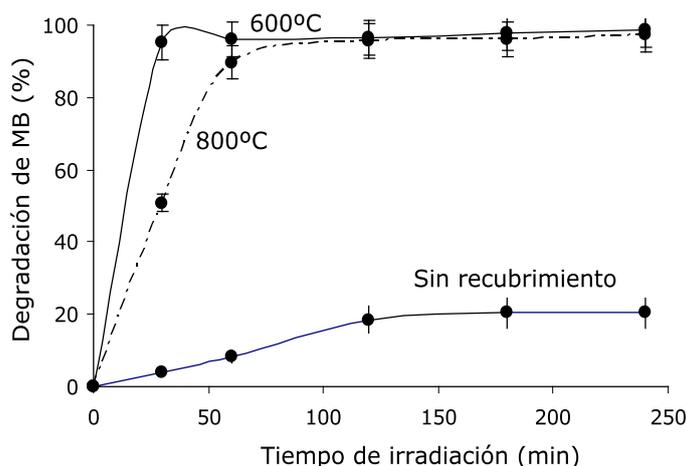


Figure 6. Degradación de la solución de MB por las muestras recocidas a 600°C y a 800°C en función del tiempo de irradiación: comparación con la muestra sin recubrimiento.

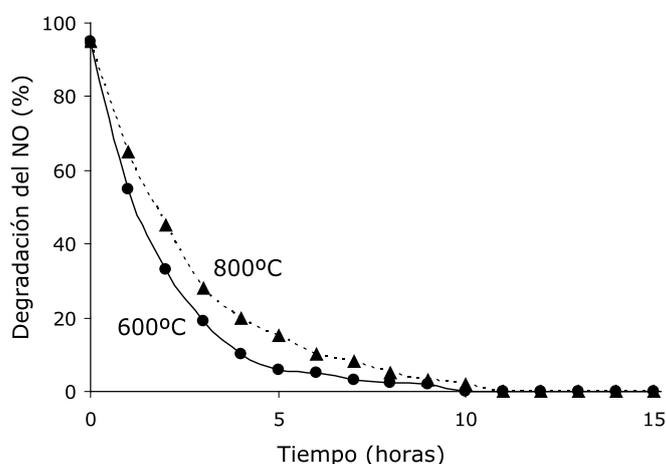


Figura 7. Degradación del óxido de nitrógeno (NO) obtenida por las muestras recocidas a 600°C y a 800°C con el tiempo.

Actividad de degradación de NOx: la actitud de las mismas superficies hacia la oxidación de NO se presenta en la figura 7 (la degradación de NOx presenta más o menos la misma tendencia). Ambas muestras presentan una reactividad bastante elevada en las condiciones experimentales utilizadas, generando una degradación de hasta el 95% de la concentración de NO; sin embargo, cabe señalar las siguientes diferencias:

- i) en su conjunto, la cinética de la degradación del óxido de nitrógeno es más rápida comparada con la del dióxido;
- ii) se verificó que la muestra tratada a una temperatura más baja (UF1, 600°C) era más reactiva que la tratada a 800°C. En concreto, la degradación de NO era casi completa después de 6–8 horas, mientras que para el dióxido de nitrógeno se alcanzó el mismo nivel de degradación después de aproximadamente 28 horas (fig. 7).

Estos resultados, en combinación con los referentes a la degradación del colorante, sugieren que la cinética de la fotoactividad está correlacionada con la relación de la transformación de anatasa/rutilo y el crecimiento cristalino de anatasa. Estos dos fenómenos se producen cuando la temperatura aumenta: la actividad superficial disminuye cuando se forma el rutilo y las dimensiones de la anatasa aumentan; por consiguiente, se prevé que va a dejar de funcionar una vez que la transformación de anatasa a rutilo sea completa. Cabe señalar que las superficies funcionalizadas, obtenidas en este trabajo, presentan al mismo tiempo un alto poder de degradación tanto de los colorantes orgánicos como de los óxidos inorgánicos, junto con un comportamiento humectante favorable, que los hace extremadamente atractivos para las aplicaciones prácticas.

Sin embargo, hay que tener en cuenta que las determinaciones de la fotoactividad dependen en gran medida de las variables experimentales y deberían realizarse en unas condiciones normalizadas. La ausencia de normas internacionales tanto con relación a los procedimientos experimentales como a la clasificación de producto está generando una difusión de prestaciones reivindicadas de las baldosas cerámicas prototipo e industriales.

3.5 Durabilidad y propiedades duraderas de las superficies

La previsión del comportamiento duradero – es decir, la resistencia al desgaste, la estabilidad química y el mantenimiento de la fotoactividad - de las superficies recubiertas en las diferentes condiciones de trabajo es una tarea muy difícil. Al observar el comportamiento después del cepillado, simulando fenómenos de envejecimiento a escala de laboratorio, se aprecia que el comportamiento superhidrófilo se puede preservar en cierta medida cuando se depositan proporciones más altas de TiO₂ y el recocido se realiza a temperaturas más elevadas (tabla 3).

Esto es el caso de la muestra UF5, funcionalizada mediante impresión por rodillo con la deposición de 4,5 g×m⁻² de TiO₂ y tratada térmicamente a 800°C, cuya

humectabilidad después del envejecimiento resulta todavía aceptable debido a la mejorada resistencia del recubrimiento al desgaste mecánico. En estas condiciones de proceso, a pesar de la transformación de anatasa a rutilo que se va produciendo, la adherencia del recubrimiento está asegurada y el comportamiento se mantiene a un nivel adecuado. Esto resulta evidente al comparar la humectabilidad de la superficie de UF4, cuya proporción más baja en términos de TiO_2 por unidad de área implica un comportamiento peor después de la abrasión. Se observa un comportamiento similar en la muestra UF6, obtenida por deposición de chorro tinta de $0,6 \text{ g}\times\text{m}^{-2}$ de TiO_2 .

Muestra	Antes	Después
UF4 400°C	<5	24
UF4 800°C	<5	22
UF5 400°C	<5	26
UF5 800°C	<5	9
UF6 400°C	<5	34
UF6 800°C	<5	24

Tabla 3. Ángulos de contacto (°) de las superficies bajo irradiación UV antes y después del envejecimiento

El encuentro de un compromiso entre la fotoactividad (mejor a una temperatura inferior de recocido) y la adherencia del recubrimiento (mejor a una temperatura superior de recocido) es el objetivo principal del aumento de escala a nivel industrial de las baldosas cerámicas fotocatalíticas.

4. CONCLUSIONES

La producción de materiales de construcción fotoactivos de formato grande es viable a escala industrial por medio de soluciones tecnológicas apropiadas, en muchos casos ya disponibles para fines de decoración en línea. Los recubrimientos nanoestructurados de TiO_2 , de hecho, han sido depositados mediante la impresión por chorro de tinta o por rodillo de suspensiones de nano-anatasa al modificar, en una fase, los parámetros químicos y microestructurales de las superficies. Estos recubrimientos necesitan ser consolidados a través de fases térmicas adicionales, las cuales, aunque implicando una modificación significativa de los actuales ciclos de producción de las baldosas cerámicas, representan la solución apropiada tanto para poder preservar la fase activa como para mantener el comportamiento mecánico y funcional a un nivel adecuado. De todas formas, una funcionalización directa de las piezas crudas no es viable, ya que la alta temperatura de la sinterización (alrededor de 1200°C) perjudica el comportamiento fotocatalítico.

Tanto las tecnologías de deposición como las condiciones térmicas influyen en la textura de la nanotitania, en función del grosor, la homogeneidad y el tama-

ño de partícula. Las características y la fotoactividad del producto indican que la impresión por chorro de tinta es apropiada para obtener materiales estructurados de capa superior fotoactiva, con una actitud mejorada para enlazar las moléculas de agua (CA debajo de 5°) al gestionar proporciones de TiO₂ tan pequeñas como 0,4 g×m⁻²; esta última circunstancia implica un aumento limitado del coste de los productos industriales, especialmente cuando se trata de elementos de formato grande. Por otra parte, este trabajo sugiere que la impresión por rodillo puede encontrar una extensa aplicación en el control de la fotoactividad superficial, gracias a la capacidad de los rodillos incorporados en la caja del molde de aplicar las nanosuspensiones de TiO₂ de una forma controlada. La alta velocidad y flexibilidad del proceso de deposición hace de esta tecnología una herramienta excelente para la funcionalización superficial.

Para poder conseguir una baldosa cerámica fotocatalítica altamente activa y duradera es necesario conseguir nanopartículas apropiadas de anatasa y su adherencia en la superficie cerámica como recubrimiento texturizado. Es necesario buscar un compromiso en el tratamiento térmico para el control del crecimiento del tamaño de la anatasa y la transformación de la fase (mejor una temperatura baja) y la homogeneidad y la resistencia de la adherencia (mejor una temperatura alta). La caracterización de la fotoactividad debe realizarse en unas condiciones estrictamente controladas y los resultados deben referirse a una *benchmark* (referencia) global.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Raimondo M, Dondi M, Zanelli C, Guarini G, Gozzi A, Marani F, Fossa L. Processing and properties of large-sized ceramic slabs. *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 2010; 49: 289-296.
- [2] Vivona D, Piccinini F. Low thickness for large eco-efficient size. *Ceramic World Review* 2009; **83**: 96-100.
- [3] Raimondo M, Zanelli C, Guarini G, Dondi M, Marani F, Fossa L. Innovative porcelain stoneware slabs (Lamina®): from processing to applications. *Proceedings of 11th International Conference on Advanced Materials 2009*, Rio de Janeiro (Brasil) 20-25, 78-83, 2009.
- [4] Chen J, Poon CS. Photocatalytic construction and building materials: from fundamentals to applications. *Building and Environment* 2009; **44**:1899-1906.
- [5] Benedix R, Dehn R, Quaas J, Orgass M. Application of titanium dioxide photocatalysis to create self-cleaning building materials. *Lacer* 2000; **5**: 157-198.
- [6] Tobaldi DM, Tucci A, Camera-Roda G, Baldi G, Esposito L. Photocatalytic activity for exposed building materials. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008; **28**: 2645-2652.
- [7] Bondioli F, Taurino R., Ferrari AM. Functionalization of ceramic tile surface by sol-gel technique. *J. Coll. Int. Sci.* 2009; **334**: 195-201.

- [8] Linsebigler AL, Lu G, Yates JT Jr. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanism and selected results. *Chem. Rev.* 1995; **95**:735-758.
- [9] Maggos Th, Bartzis JG, Liakou M, Gobin C. Photocatalytic degradation of NO_x gases using TiO₂-containing paint: a real case study. *J. Hazard. Mater.* 2007; **146**: 668-673.
- [10] Zhao X, Zhao Q, Yu J, Liu B. Development of multifunctional photoactive self-cleaning glasses. *J. Non-Cryst. Sol.* 2008; **354**: 1424-1430.
- [11] Shibata T, Sakai N, Fukuda K, Ebina Y, Sasaki T. Structural photoinduced hydrophilicity of titania nanosheet film. *Mater. Sci. Eng. B* 2009; **161**: 12-15.
- [12] Eimachai P, Chindaudom P, Horprathum M, Patthanasettakul V, Limsuwan P. Design and investigation of photo-induced super-hydrophilic materials for car mirror. *Materials and Design* 2009; **30**: 3428-3435.
- [13] São Marcos P, Marto J, Trindadae T, Labrincha JA. Screen-printing of TiO₂ photocatalytic layers on glazed ceramic tiles. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2008; **197**: 125-131.
- [14] Gouma PI, Mills MJ. Anatase-to-rutile transformation in titania powders. *J. Am. Ceram. Soc.* 2001; **84**: 619-622.
- [15] Zhang H, Banfield JF. Phase transformation of nanocrystalline anatase-to-rutile via combined interface and surface nucleation. *J. Mater. Res.* 2000; **15**: 437-448.
- [16] Piispanen M, Matta J, Areva S, Sjoberg AM, Hupa M, Hupa L. Chemical resistance and cleaning properties of coated glazed surfaces. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009; **29**: 1855-1860.
- [17] Chabas A, Lombardo T, Cachier H, Pertuisot MH, Oikonomou K, Falcone R, Verità M, Geotti-Bianchini F. Self cleaning versus float glass in urban atmosphere. *Glass Tech.-Eur. J. Glass Sci. and Tech. Part A.* 2009; **50**: 139-142.
- [18] Yi Z, Liu J, Wei W, Wang J, Lee SW. Photocatalytic performance and microstructure of thermal-sprayed nanostructured TiO₂ coatings. *Ceram. Int.* 2008; **34**: 351-357.
- [19] Arconada N, Durán A, Suárez S, Portela R, Coronado JM, Sánchez B, Castro Y. Synthesis and photocatalytic properties of dense and porous TiO₂-anatase thin films prepared by sol-gel. *Applied Catalysis B: Environmental* 2009; **86**:1-7.
- [20] Arin M, Lommens P, Avci N, Hopkins S, De Buysser K, Arabatzis IM, Fasaki I, Poelman D, Van Driessche I. Inkjet printing of photocatalytically active TiO₂ thin films from water based precursor solution. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2011; **31**: 1067-1074.
- [21] Jones FW. Particle size measurement by the X-ray method. *J. Sci Instr.* 1941; **18**: 157-158. doi: 10.1088/0950-7671/18/7/314
- [22] Fujishima A, Rao TN, Tryk DA. Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 2000; **1**: 1-21.
- [23] Linsebigler AL, Lu G, Yates JT. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms and selected results. *Chem. Rev.* 1995; **95**: 735-758.

- [24] Dong F, Zhao W, Wu Z, Guo S. Band structure and visible light photocatalytic activity of multi-type nitrogen doped TiO₂ nanoparticles prepared by thermal decomposition. *J. Hazard. Mater.* 2009; **162**: 763-770.
- [25] Watanabe T. Wettability of ceramic surfaces – A wide range control of surface wettability from superhydrophilicity to superhydrophobicity, from static wettability to dynamic wettability. *J. Ceram. Soc. Jap.* 2009; **117**: 1285-1292 (2009).
- [26] Mills A, McFarlane, M. Current and possible future methods of assessing the activities of photocatalyst films. *Catalysis Today* 2007; **129**: 22-28.
- [27] Akpan UG, Hameed BH. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysis: A review. *J. Hazard. Mater.* 2009; **170**: 520-529.
- [28] Rehman S, Ullah R, Butt AM, Gohar ND. Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active. *J. Hazard. Mater.* 2009; **170**: 560-569.