



UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

# **DESARROLLO Y EVALUACIÓN DE UNA PINTURA FOTOCATALÍTICA PARA DISMINUIR NO<sub>x</sub> PRESENTES EN EL AIRE**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

JOSÉ LUIS HUEPE FOLLERT

PROFESOR GUÍA:  
FRANCISCO GRACIA CAROCA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
HUMBERTO PALZA CORDERO  
JAVIER SALINAS SEPÚLVEDA

SANTIAGO DE CHILE  
2014

## **DESARROLLO Y EVALUACIÓN DE UNA PINTURA FOTOCATALÍTICA PARA DISMINUIR NO<sub>x</sub> PRESENTES EN EL AIRE**

Los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), mezcla gaseosa compuesta principalmente por óxido nítrico y dióxido de nitrógeno generados a partir de la combustión, son un contaminante ambiental con varias consecuencias negativas tanto para el medio ambiente como para las personas

Existen diversas técnicas para eliminar los NO<sub>x</sub> del aire, entre las cuales destaca la fotocatalisis con dióxido de titanio en su forma cristalina anatasa, en la cual la luz UV-A ( $\lambda < 388$  [nm]) activa el TiO<sub>2</sub> y forma un agente capaz de oxidar los NO<sub>x</sub>, adsorbiéndolos sobre su superficie en forma de HNO<sub>3</sub> y/o iones.

El presente informe tiene como objetivo general el desarrollo y evaluación de una pintura fotocatalítica capaz de abatir los NO<sub>x</sub> del aire, para lo cual se adquieren distintos tipos de titania y se preparan diferentes revestimientos fotocatalíticos, se implementa un sistema de medición de abatimiento de NO adaptado a partir de la ISO 22.197-1 y se caracteriza la pintura fotocatalítica según ensayos de textura, viscosidad, brillo, tonalidad, resistencia al envejecimiento UV, resistencia a la corrosión en ambiente salino y eficacia en la remoción de NO.

Los resultados indican que la pintura efectivamente sufre modificaciones al añadirle el catalizador. Con respecto a la conversión del NO, sí se presenta una actividad catalítica clara en el catalizador en polvo prensado pero no así en los revestimientos. Se observa que la conversión aumenta al disminuir la concentración de NO a la entrada y que las mejores eficacias de remoción la presentan los productos comerciales de Cristal Global, Sachtleben y Evonik, de mayor a menor respectivamente.

Finalmente se recomienda realizar nuevos ensayos de abatimiento de NO con una condición de operación más cercana a la presente en el aire ([NO] ≤ 1[ppm]) y evaluar la adición del catalizador en la fase de formulación y elaboración de la pintura.

## AGRADECIMIENTOS

Al finalizar este trabajo, y más aún, terminar esta etapa de mi vida, quisiera agradecer el encuentro de varias personas en el camino.

En primer lugar, agradezco a mi comisión. A Javier Salinas por depositar su confianza en mí durante el desarrollo de este trabajo, y a mi profesor guía, Francisco Gracia, por sus oportunos aportes en la tesis y los socorros en momentos de emergencia.

A las personas con las cuales compartí en HunterDouglas. Gracias por su ayuda desinteresada y la buena onda durante el tiempo que estuve allá.

De igual modo, agradezco a la gente con la cual compartí en el laboratorio de catálisis. En particular, le doy las gracias a Sichem por haberme facilitado equipos y materiales indispensables para el trabajo. Porque sin ellos, tal vez aún estaría allá.

A mi grupo tranquilo de IQBTines: Claudia, Daniel, Gonzalo, Maca, Made, Moisés, Pili, Sandy y Waldo...y cómo no, al grupo no tan tranquilo: Hans, Pablote, Topler, Chelo y Rhidi. Porque la familia IQBT se construye por los más cercanos primero.

A viejones y no tan viejones: Pancho, Javier, Varula, Rossel, Camilo, Chico, Vale, Jorge, Dani, entre otros. Por las auxiliares (?) y los buenos momentos.

A Tu Vieja Enzima, por la pasión, la entrega y los terceros tiempos.

A mis amigos de plan común, en especial Miño, Nico Lara, Nico Flores, Tomás y Mazo. La universidad no hubiese sido lo mismo si no los hubiese conocido. Mención honrosa a los desaparecidos Richi, Ítalo, Polak, Malamen, Curi, entre tantos más.

A mis amigos de siempre, magios y toolass. Porque más que amigos, ya los considero hermanos. La vida no sería lo mismo sin una cuota de distorsión e historias como GPS Ruminot, extreme watermelon, avionpleto, y tantas otras más.

A mi compañera de aventuras y desventuras, Fernanda. Porque juntos somos ka-tet y el ka es una rueda que no deja de girar. Largos días y gratas noches junto a ti.

Finalmente, y siendo lo más importante, a mi familia. Por el apoyo constante a lo largo de toda mi vida. Por ser los primeros sacrificados cuando necesité de más tiempo. A mis padres, por enseñarme la vocación de servicio a los demás y la preocupación por la familia; a mis hermanas, por ser ejemplo de valentía y preocupación por el medioambiente; a mi hermano, por ser mi eterno compañero de juegos y alegrías. Pero por sobre todo, gracias por el amor que me han brindado durante toda mi vida. Los amo.

## Tabla de Contenido

Índice de Tablas .....	vi
Índice de Figuras .....	vi
<b>Capítulo 1 Introducción .....</b>	<b>11</b>
1.1. Motivación.....	11
1.2. Antecedentes Generales .....	12
1.2.1. Óxidos de Nitrógeno .....	12
1.2.2. Fotocatálisis de los óxidos de nitrógeno .....	16
1.2.3. Medición Eficacia de Abatimiento NOx .....	20
1.2.3.1. Estándar ISO 22.197-1:2007 <sup>[11]</sup> .....	20
1.2.3.2. Analizadores de NOx.....	22
1.2.4. Pinturas y revestimientos <sup>[15]</sup> .....	24
1.2.4.1. General.....	24
1.2.4.2. Formación de la Película .....	24
1.2.4.3. Propiedades Generales de una Película de Pintura .....	25
1.2.4.4. Clasificación de las Pinturas.....	26
1.2.5. Estado del Arte en Pinturas Fotocatalíticas .....	28
1.2.6. Hunter Douglas Chile <sup>[16]</sup> .....	37
<b>Capítulo 2 Objetivos y Alcances.....</b>	<b>38</b>
2.1. Objetivo General.....	38
2.2. Objetivos Específicos .....	38
2.3. Alcances .....	38
<b>Capítulo 3 Desarrollo del Trabajo.....</b>	<b>40</b>
3.1. Adquisición de Catalizadores.....	40
3.2. Caracterización de Pinturas.....	41
3.3. Planificación y Preparación de las Pinturas Fotocatalíticas .....	44
3.3.1. Planificación y variables de estudio .....	44

3.3.2.	Metodología para Preparación y Aplicación de Pinturas.....	48
3.4.	Ensayo de Abatimiento NO <sub>x</sub> .....	48
3.3.1.	Material y Equipos.....	48
3.3.2.	Metodología para Medición de Remoción de NO <sub>x</sub> .....	51
<b>Capítulo 4</b>	<b>Resultados .....</b>	<b>52</b>
4.1.	Caracterización del Sistema Pintura-Catalizador.....	52
4.2.1	Envejecimiento por luz UV .....	56
4.2.2	Corrosión en niebla salina.....	58
4.2.3	Exposición a intemperie.....	58
4.2.	Abatimiento de NO .....	59
4.2.1	Preliminares .....	59
4.2.2	Catalizador Puro .....	61
4.2.3	Revestimientos Fotocatalíticos .....	62
<b>Capítulo 5</b>	<b>Discusiones.....</b>	<b>64</b>
5.1	Desarrollo: Adquisición de catalizadores y Montaje NO. ....	64
5.2	Caracterización Sistema Pintura/Catalizador.....	65
5.3	Abatimiento de NO .....	68
<b>Capítulo 6</b>	<b>Conclusiones y Recomendaciones.....</b>	<b>73</b>
<b>Capítulo 7</b>	<b>Bibliografía.....</b>	<b>74</b>
<b>Capítulo 8</b>	<b>Anexos.....</b>	<b>77</b>
A.	Antecedentes.....	77
A.1	Concentración anual de NO <sub>x</sub> en la Región Metropolitana.....	77
A.2	Procedimiento ISO 22.197-1:2007 .....	79
A.3	Conversiones de remoción de NO <sub>x</sub> .....	83
B	Desarrollo del Trabajo .....	84
B.1.	Cotizaciones.....	84

B.2.	Información Adicional: Material y Equipos.....	86
B.3.	Uso del espectrómetro de masa.....	88
B.4.	Interpretación de Resultados de NOx .....	90
C	Resultados.....	92
C.1.	Cálculo de masa presente en una placa muestra .....	92
C.2.	Condiciones de Operación de los distintos ensayos. ....	92
C.3.	Envejecimiento por Luz UV .....	94
C.4.	Curvas de remoción de NO .....	97
a.	Ensayos sin catalizador.....	97
b.	Distintos revestimientos.....	100
c.	Catalizadores en polvo .....	106
d.	Catalizador en polvo con alimentación de NO más baja. ....	109
e.	Catalizador en polvo sometido a dos ensayos consecutivos.....	111

## Índice de Tablas

Tabla 1.	Catalizadores Estudiados.....	30
Tabla 2.	Composición porcentual de las muestras preparadas.....	32
Tabla 3.	Composición porcentual de las pinturas preparadas.....	32
Tabla 4.	Catalizadores (dióxidos de titanio) Adquiridos.....	40
Tabla 5.	Configuración Ensayo Niebla Salina. ....	42
Tabla 6.	Configuración Envejecimiento UV. ....	43
Tabla 7.	Distribución de muestras en los ensayos y variables a estudiar en cada uno. ....	47
Tabla 8.	Posición de las muestras.....	58
Tabla 9.	Resultados de abatimiento de NOx. <sup>[1]</sup> .....	83
Tabla 10.	Precio de fotocatalizadores en polvo. Proveedores Extranjeros.....	85
Tabla 11.	Precio de fotocatalizadores en solución. Proveedores Nacionales. ....	85
Tabla 12.	Cotización Elemento Ensayo de Abatimiento de NOx.....	85
Tabla 13.	Condiciones de Operación para el Catalizador en Polvo de la Figura 38.....	93
Tabla 14.	Condiciones de Operación para el Catalizador en Polvo de la la Figura 39. ....	93
Tabla 15.	Condiciones de Operación para los revestimientos de la Figura 40.....	93

## Índice de Figuras

Figura 1.	Emisiones de NOx en Chile para fuentes fijas <sup>[5]</sup> .....	14
-----------	---	----

Figura 2. Emisiones de NO <sub>x</sub> en Chile para fuentes móviles <sup>[5]</sup> .....	14
Figura 3. Evolución de NO <sub>x</sub> en el tiempo. [Elaboración propia a partir de datos de <sup>[6] [8]</sup> ] .....	15
Figura 4. Esquema de la fotocatalisis de NO en TiO <sub>2</sub> . [Elaboración propia a partir de <sup>[4]</sup> ] .....	18
Figura 5. Comparación gráfica entre una superficie común (izq) y una superficie hidrofílica (der) <sup>[10]</sup> .....	19
Figura 6. Resultado genérico para el ensayo ISO 22.197-1:2007. <sup>[11]</sup> .....	21
Figura 7. Sistema ISO 22197-1:2007. <sup>[2]</sup> .....	21
Figura 8. Diagrama del Espectrómetro de Masa. <sup>[13] [14]</sup> .....	23
Figura 9. Curva típica de remoción de NO. <sup>[18]</sup> .....	29
Figura 10. Dependencia del NO removido según concentración de NO a la entrada (eje inferior) e intensidad de la luz UV (distintas curvas). Referencia: 15 [W/m <sup>2</sup> ]=44,8 [μmol/m <sup>2</sup> s]. <sup>[18]</sup> .....	29
Figura 11. Conversiones (en negro) y selectividad (en blanco) para distintos catalizadores tanto para muestra en pintura (eje vertical), como para briqueta de catalizador puro (eje horizontal). <sup>[17]</sup> .....	31
Figura 12. Método de preparación de las pinturas. <sup>[Adaptación a partir de [19]]</sup> .....	33
Figura 13. Conversión y selectividad briqueta catalizador. Seco (PP0) y húmedo (wPP0). <sup>[19]</sup> .....	34
Figura 14. Conversión y selectividad catalizador con compuestos de pintura. <sup>[19]</sup> .....	34
Figura 15. Conversiones para pseudopinturas. <sup>[19]</sup> .....	35
Figura 16. Efecto del flujo en la conversión, para un mortero de concreto con catalizador. Concentración inicial = 0,4 [ppm] y humedad 6 [g/kg]. <sup>[20]</sup> .....	36
Figura 17. Efecto de la humedad y la concentración inicial, para un mortero de concreto con catalizador. Flujo utilizado = 1,5 [L/min]. <sup>[20]</sup> .....	36
Figura 18. Efecto del ligante y la concentración de titania en la conversión, para una solución catalítica aplicada en una carta de contraste. <sup>[20]</sup> .....	36
Figura 19. Espacio CIELAB. <sup>[22]</sup> .....	41
Figura 20. Impactos en características internas y actividad catalítica.....	45
Figura 21. Diagrama del Montaje Utilizado.....	50
Figura 22. Inviabilidad del mezclado al preparar pinturas al 20% en peso.....	52
Figura 23. Placas pintadas con pintura blanca de alto brillo y distintos catalizadores....	53
Figura 24. Brillo y desaparición de aglomerados según cantidad de opacante.....	53
Figura 25. Aumento de Viscosidad producto del catalizador.....	54
Figura 26. Variación de tonalidad respecto a pintura color blanco.....	55
Figura 27. Variación de tonalidad respecto a pintura color aluminio.....	55
Figura 28. Variación de tonalidad respecto a pintura color negro.....	55
Figura 29. Variación de brillo para distintas pinturas, en función del catalizador.....	56
Figura 30. Evolución del brillo bajo exposición a luz UV. Pintura Base sin catalizador. .	56
Figura 31. Evolución del brillo bajo exposición a luz UV. Pintura con 3% de Cristal Global.....	57

Figura 32. Evolución del brillo bajo exposición a luz UV. Pintura con 3% de Sachtleben. .....	57
Figura 33. Evolución del brillo bajo exposición a luz UV. Pintura con 3% de Evonik. ....	57
Figura 34. Placas después del ensayo de corrosión salina.....	58
Figura 35. Muestras antes de ser expuestas a la intemperie. Fecha: 29/08/12 .....	59
Figura 36. Muestras después de ser expuestas a la intemperie. Fecha: 28/11/12.....	59
Figura 37. Aumento porcentual de NO, de muestras sin catalizador, para estudiar la fotólisis. ....	60
Figura 38. Remoción para distintos catalizadores según masa, tipo y concentración de NO en la alimentación. Ensayos independientes entre sí. ....	61
Figura 39. Remoción para distintos catalizadores según masa y número de usos del mismo catalizador. ....	62
Figura 40. Remoción de NO obtenida por los distintos revestimientos fotocatalíticos. ..	63
Figura 41. Concentración NOx en la comuna de Cerrillos. Período: 2000-2013.....	77
Figura 42. Concentración NOx en la comuna de Santiago. Período: 2010-2013.....	77
Figura 43. Concentración NOx en la comuna de Pudahuel. Período: 2000-2013.....	78
Figura 44. Concentración NOx en la comuna de Puente Alto. Período: 2009-2013.....	78
Figura 45. Concentración NOx en la comuna de Las Condes. Período: 2000-2013. ....	78
Figura 46. Plano Blanco y Negro. Vista Superior. [Elaboración Propia] .....	87
Figura 47. Plano Blanco y Negro. Vista Lateral. [Elaboración Propia] .....	87
Figura 48. Vista Superior a Color. [Elaboración Propia] .....	87
Figura 49. Vista Lateral a Color. [Elaboración Propia] .....	87
Figura 50. Agitador mecánico utilizado en preparación de pinturas. ....	88
Figura 51. Imagen del reactor instalado bajo la lámpara UV.....	88
Figura 52. Evolución del brillo en pintura blanca 90 al 3% w/w. ....	94
Figura 53. Evolución del brillo en pintura aluminio 90 al 3% w/w. ....	94
Figura 54. Evolución del brillo en pintura negra 90 al 3% w/w. ....	95
Figura 55. Evolución del brillo en pintura blanca 15 al 3% w/w. ....	95
Figura 56. Evolución del brillo en pintura aluminio 15 al 3% w/w. ....	95
Figura 57. Evolución del brillo en pintura negra 15 al 3% w/w. ....	96
Figura 58. Evolución del brillo en pintura duranar blanca 25 al 3% w/w.....	96
Figura 59. Evolución del brillo en pintura blanca 15 al 9% w/w. ....	96
Figura 60. Evolución del brillo en barniz clear 45 al 3% w/w. ....	97
Figura 61. Curva NO para pintura Blanco Nieve (sin catalizador). ....	97
Figura 62. Curva NO para el reactor vacío (sin placa ni catalizador). ....	98
Figura 63. Curva NO para pintura Nieve Opaco (sin catalizador). ....	98
Figura 64. Curva NO para el reactor vacío (sin placa ni catalizador). ....	98
Figura 65. Curva NO para el reactor vacío (sin placa ni catalizador). ....	99
Figura 66. Curva NO para el reactor vacío (sin placa ni catalizador). ....	99
Figura 67. Curva NO para Tela de fibra de vidrio (sin catalizador).....	99
Figura 68. Curva NO para pintura Nieve Opaco con 9% Cristal. Activación UV: 5 [h].	100



Figura 69. Curva NO para pintura Nieve Opaco con 9% Sachtleben. Activación UV: 5 [h].	100
Figura 70. Curva NO para pintura Nieve Opaco con 9% Evonik. Activación UV: 5 [h].	100
Figura 71. Curva NO para pintura Blanco Nieve con 9% Cristal. Activación UV: 5 [h].	101
Figura 72. Curva NO para pintura Blanco Nieve con 9% Sachtleben. Activación UV: 5 [h].	101
Figura 73. Curva NO para pintura Blanco Nieve con 9% Evonik. Activación UV: 5 [h].	101
Figura 74. Curva NO para pintura Nieve Opaco con 9% Cristal. Activación UV: 16 [h].	102
Figura 75. Curva NO para pintura Nieve Opaco con 9% Sachtleben. Activación UV: 16 [h].	102
Figura 76. Curva NO para pintura Nieve Opaco con 9% Evonik. Activación UV: 16 [h].	102
Figura 77. Curva NO para pintura Esmalte al agua blanca con 9% Cristal. Activación UV: 16 [h].	103
Figura 78. Curva NO para pintura Esmalte al agua blanca con 9% Sachtleben. Activación UV: 16 [h].	103
Figura 79. Curva NO para pintura Esmalte al agua blanca con 9% Evonik. Activación UV: 16 [h].	103
Figura 80. Curva NO para pintura Blanco Nieve con 15% Cristal. Activación UV: 16 [h].	104
Figura 81. Curva NO para pintura Blanco Nieve con 15% Sachtleben. Activación UV: 16 [h].	104
Figura 82. Curva NO para pintura Blanco Nieve con 15% Evonik. Activación UV: 16 [h].	104
Figura 83. Curva NO para barniz incoloro con 9% Cristal sobre placa negra. Activación UV: 16 [h].	105
Figura 84. Curva NO para barniz incoloro con 9% Sachtleben sobre placa negra. Activación UV: 16 [h].	105
Figura 85. Curva NO para barniz incoloro con 9% Evonik sobre placa negra. Activación UV: 16 [h].	105
Figura 86. Curva NO para 3[g] catalizador Cristal. Activación UV: 16 [h].	106
Figura 87. Curva NO para 3[g] catalizador Sachtleben. Activación UV: 16 [h].	106
Figura 88. Curva NO para 3[g] catalizador Evonik. Activación UV: 16 [h].	106
Figura 89. Curva NO para 0,3[g] catalizador Cristal. Activación UV: 16 [h].	107
Figura 90. Curva NO para 0,3[g] catalizador Sachtleben. Activación UV: 16 [h].	107
Figura 91. Curva NO para 0,3[g] catalizador Evonik. Activación UV: 16 [h].	107
Figura 92. Curva NO para 0,03[g] catalizador Cristal. Activación UV: 16 [h].	108
Figura 93. Curva NO para 0,03[g] catalizador Sachtleben. Activación UV: 16 [h].	108
Figura 94. Curva NO para 0,03[g] catalizador Evonik. Activación UV: 16 [h].	108
Figura 95. Curva NO para 0,03[g] catalizador Cristal. [NO]<1000 [ppm]. Activación UV: 16 [h].	109

Figura 96. Curva NO para 0,03[g] catalizador Sachtleben. [NO]<1000 [ppm]. Activación UV: 16 [h].	109
Figura 97. Curva NO para 0,03[g] catalizador Evonik. [NO]<1000 [ppm]. Activación UV: 16 [h].	110
Figura 98. Curva NO para 3[g] catalizador Cristal. [NO]<1000 [ppm]. Activación UV: 16 [h].	110
Figura 99. Curva NO para 3[g] catalizador Sachtleben. [NO]<1000 [ppm]. Activación UV: 16 [h].	110
Figura 100. Curva NO para 3[g] catalizador Evonik. [NO]<1000 [ppm]. Activación UV: 16 [h].	111
Figura 101. Curva NO para 0,03[g] catalizador Cristal. Masa usada por 2ª vez. Activación UV: 16 [h].	111
Figura 102. Curva NO para 0,03[g] catalizador Sachtleben. Masa usada por 2ª vez. Activación UV: 16 [h].	111
Figura 103. Curva NO para 0,03[g] catalizador Evonik. Masa usada por 2ª vez. Activación UV: 16 [h].	112
Figura 104. Curva NO para 3[g] catalizador Cristal. Masa usada por 2ª vez. Activación UV: 16 [h].	112
Figura 105. Curva NO para 3[g] catalizador Sachtleben. Masa usada por 2ª vez. Activación UV: 16 [h].	112
Figura 106. Curva NO para 3[g] catalizador Evonik. Masa usada por 2ª vez. Activación UV: 16 [h].	113
Figura 107. Curva NO para 0,3[g] catalizador Eficity. Masa usada por 1ª vez. Activación UV: 16 [h].	113
Figura 108. Curva NO para 0,3[g] catalizador Eficity. Masa usada por 2ª vez. Activación UV: 16 [h].	113

# Capítulo 1      Introducción

## 1.1. Motivación

Entre los diversos problemas ambientales que existen en la actualidad, destacan los ocasionados por los óxidos de nitrógeno (NOx), mezcla gaseosa compuesta principalmente por óxido nítrico (NO) y dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>). Su presencia en el aire tiene una serie de consecuencias negativas, ya que son precursores del ozono troposférico y del material particulado, son agentes partícipes en la formación de la lluvia ácida y el smog fotoquímico, y pueden reaccionar formando especies peligrosas como ácido nitroso (HONO) y peroxiacetilnitrato (PAN).

En Chile, las emisiones de este contaminante están en constante aumento, superando ocasionalmente las concentraciones recomendadas por la Organización Mundial de la Salud, por lo cual es necesario desarrollar e implementar técnicas de abatimiento de NOx. Una alternativa, es la utilización de revestimientos fotocatalíticos, los cuales bajo la acción de la luz ultravioleta y la humedad ambiente, remueven el NO del aire y producen de forma controlada nitritos, nitratos y ácido nítrico que quedan adsorbidos sobre la superficie. Posteriormente, estos compuestos se pueden remover ya sea por acción de la lluvia o por una limpieza programada, siendo colectados y enviados directamente al alcantarillado para ser tratada, evitando los problemas que ocasiona su generación de forma no controlada en el aire.

La utilización de fotocatalizadores conlleva otros beneficios adicionales como mantener las superficies más limpias, degradar los compuestos orgánicos volátiles y reducir los microorganismos presentes.

Dado lo anterior, surge la motivación de trabajar en el desarrollo de una pintura fotocatalítica en base a solventes orgánicos, en conjunto con la empresa Hunter Douglas Chile S.A., dentro del Área de Sustentabilidad, Calidad y Medioambiente, fijando como objetivo la preparación de una pintura fotocatalítica, utilizando como catalizador dióxido de titanio y luego evaluar su eficacia de abatimiento de óxidos de nitrógeno montando un sistema de medición adaptado a partir del ensayo ISO 22.197-1:2007.

## 1.2. Antecedentes Generales

### 1.2.1. Óxidos de Nitrógeno

Se conoce como óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) a la mezcla de gases binarios compuestos por nitrógeno y oxígeno, haciendo referencia principalmente al óxido nítrico y el dióxido de nitrógeno (NO y NO<sub>2</sub> respectivamente)<sup>[1]</sup>.

Su generación se debe principalmente a los procesos de combustión ya sea por la ionización del nitrógeno atmosférico (N<sub>2</sub>) con oxígeno (O<sub>2</sub>) bajo la acción de temperaturas sobre los 1200 [°C] ("*Thermal NO*") o por la liberación de los compuestos nitrogenados presentes en el combustible ("*Flame NO*")<sup>[1][2]</sup>.

El principal mecanismo para la formación de *Thermal NO* corresponde al propuesto por Zeldowich<sup>[1]</sup> en las Ec.1 y Ec.2, siendo la primera la reacción controlante. Si bien esta reacción se da en los procesos de combustión, no es exclusiva a éstos ya que sólo necesita de la presencia de aire en temperaturas que alcancen sobre los 1200 [°C].



Los mecanismos para la formación de *Flame NO*, involucran Hidrógeno (H), Carbono (C), Oxígeno (O) y compuestos nitrogenados. A continuación (Ec.3-6) se presenta la reacción global de algunos mecanismos importantes<sup>[1]</sup>.

Mecanismo NNH:



Mecanismo de NO vía N<sub>2</sub>O:



Mecanismo Fenimore:



Mecanismo vía NCN:



Los compuestos HCN y NCN siguen una serie de reacciones que producen Nitrógeno (N), el que luego participa de la siguiente reacción global<sup>[1]</sup> (Ec.7).



La formación de NO<sub>2</sub> se rige por la siguiente reacción, la que puede suceder en temperaturas bajo los 200 [°C]<sup>[2]</sup> (Ec.8).



Además, se tiene la reacción de fotólisis del NO<sub>2</sub> bajo la acción de la luz UV, la cual también forma NO (Ec.9).



En base a lo anterior, los NO<sub>x</sub> pueden generarse a partir de fuentes naturales como la actividad volcánica, incendios forestales, tormentas eléctricas, entre otros; o por fuentes antropogénicas, que se pueden clasificar en fijas (termoeléctricas, industrias y calderas) o móviles (transporte motorizado)<sup>[3]</sup>.

La presencia de NO<sub>x</sub> en el aire tiene diversos impactos negativos en el medioambiente y las personas, los que se enuncian a continuación<sup>[3]</sup>:

- Precursor del ozono troposférico y del material particulado PM10 y PM2.5, especies perjudiciales para la salud de las personas. La presencia de ozono en la tropósfera puede dañar tanto el sistema respiratorio como el aparato visual.
- Producción de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) de forma no controlada, responsable del fenómeno de lluvia ácida que degrada la calidad de suelos y aguas.
- En interacción con compuestos orgánicos volátiles (COV) y ozono, pueden reaccionar formando especies peligrosas como ácido nitroso (HONO) y peroxiacetilnitrato (PAN)<sup>[4]</sup>, compuestos que pueden ser 10 veces más tóxicos en los humanos que los NO<sub>x</sub>, siendo agentes potencialmente cancerígenos.
- Producción de óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), especie participante en el fenómeno de efecto invernadero que ocasiona calentamiento global.
- Además, su exposición continua en las personas puede ocasionar irritación pulmonar, disminuir la resistencia ante infecciones respiratorias y aumentar la incidencia de cáncer.

En Chile, la emisión de estos contaminantes ha ido en aumento como se puede apreciar en la Figura 1 y la Figura 2, para fuentes fijas y móviles respectivamente <sup>[5]</sup>.

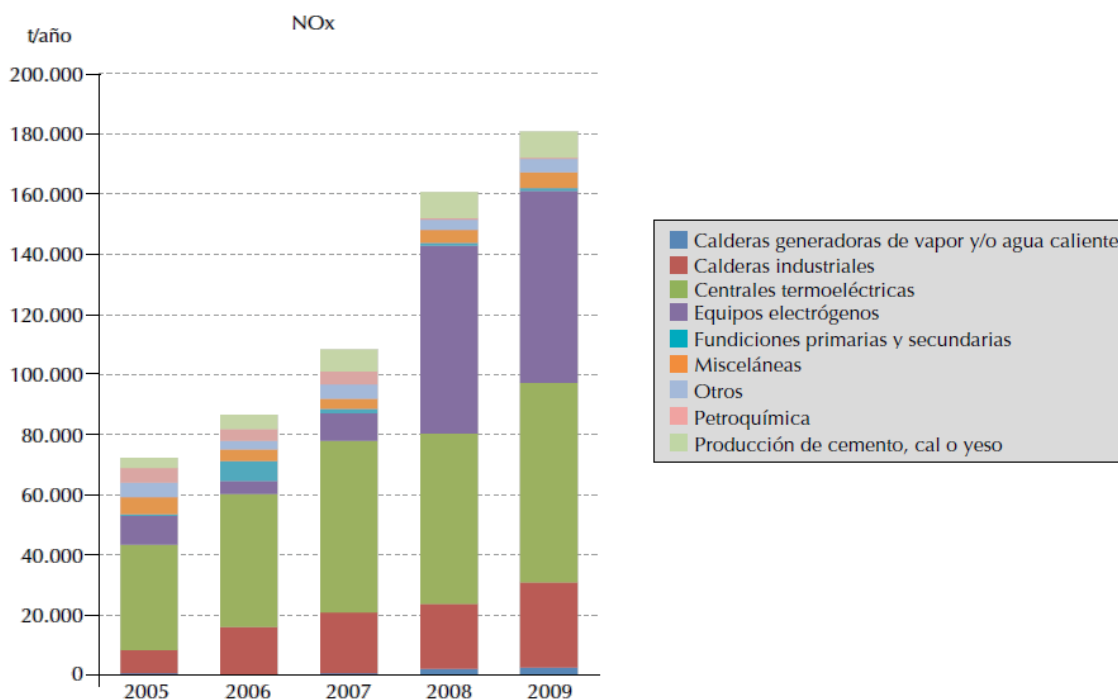


Figura 1. Emisiones de NOx en Chile para fuentes fijas<sup>[5]</sup>.

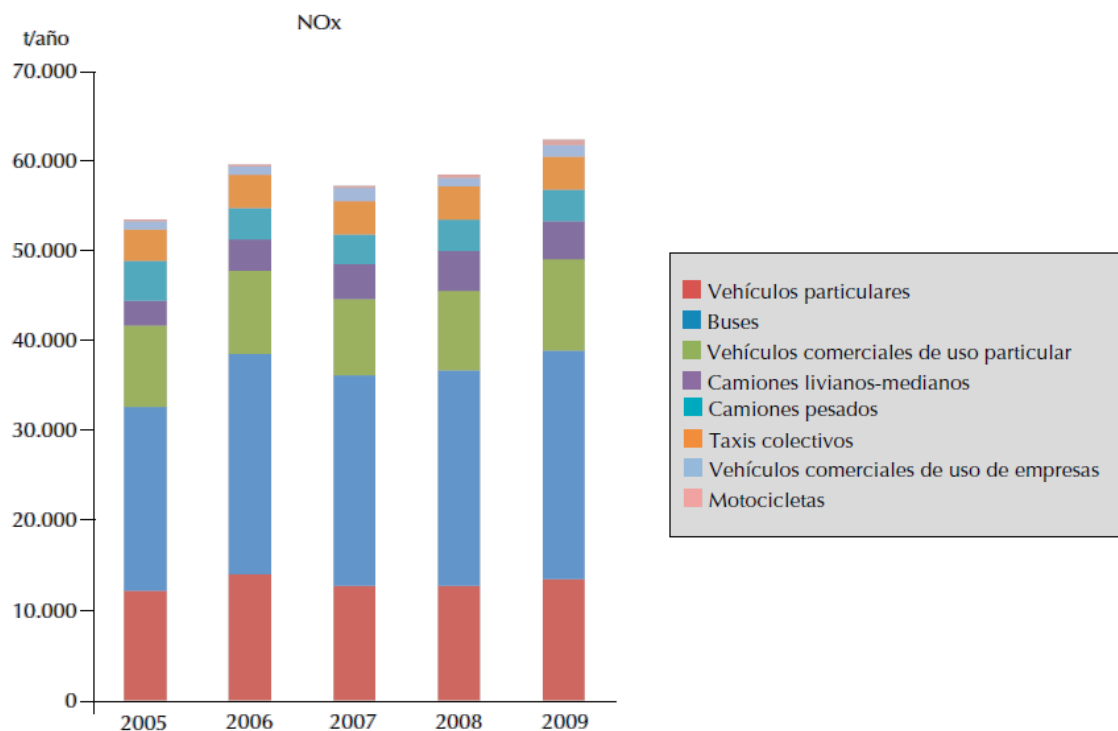


Figura 2. Emisiones de NOx en Chile para fuentes móviles<sup>[5]</sup>.

Las características meteorológicas de la Región Metropolitana son desfavorables para la remoción de contaminantes atmosféricos desde la cuenca, especialmente durante el período Otoño-Invierno. La presencia del Anticiclón Subtropical del Pacífico marca la aparición del fenómeno de inversión térmica que favorece la generación de una capa de aire muy estable cerca de la superficie, cuya altura promedio en invierno alcanza los 500 metros, que inhibe la turbulencia y el movimiento vertical del aire en la cuenca, generando confinamiento de éste y por ende, la consiguiente acumulación y formación de contaminantes <sup>[6]</sup>.

En consecuencia, se producen aumentos cíclicos anuales de la concentración de NOx en la Región Metropolitana durante el período Otoño-Invierno, como se puede apreciar en el anexo A.1 para algunas comunas de Santiago <sup>[7]</sup>.

La norma chilena de calidad del aire para el dióxido de nitrógeno admite como concentración una máxima anual 53 [ppb] (100 [µg/m³N]) y como concentración admisible por una hora 213 [ppb] (400 [µg/m³N])<sup>[9]</sup>. Sin embargo la Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda no sobrepasar niveles de 40 [µg/m³N] como concentración media anual y de 200 [µg/m³N] como concentración media horaria<sup>[8]</sup>.

Como se aprecia en la Figura 3, en los últimos años la concentración de NO<sub>2</sub> para la Región Metropolitana ha estado bajo la normativa chilena pero sobre lo recomendado por la OMS.

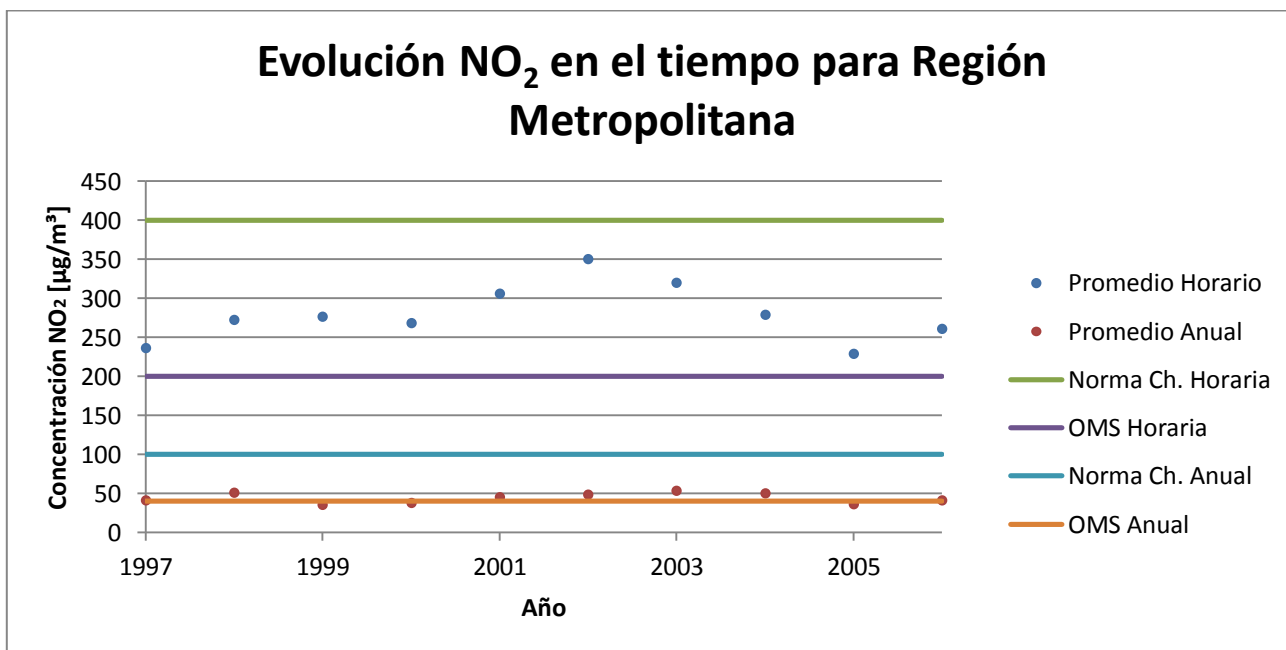


Figura 3. Evolución de NOx en el tiempo. [Elaboración propia a partir de datos de <sup>[6]</sup> <sup>[8]</sup>]

Los métodos utilizados en la remoción de los NOx se pueden dividir en primarios o secundarios.

Los métodos primarios buscan disminuir su formación en el lugar de origen: la llama, modificando principalmente los parámetros de la combustión como el tiempo de residencia del aire en zonas con llamas a alta temperatura, creando zonas de reducción, disminuyendo la concentración de oxígeno y disminuyendo la temperatura máxima alcanzada.

Los métodos secundarios buscan disminuir los NOx, luego de la etapa de formación de éstos. En general, estos procedimientos necesitan de equipamiento adicional pero pueden alcanzar mayores eficiencias de remoción en comparación a los métodos primarios. Estas técnicas se clasifican en procesos de reducción, oxidación u oxidación fotocatalítica. <sup>[2][1]</sup>

Este último tópico, la oxidación fotocatalítica, es el objeto de este estudio, por lo cual se profundiza en el siguiente apartado.

### 1.2.2. Fotocatálisis de los óxidos de nitrógeno

La fotocatalisis es un proceso catalítico, que necesita de luz ultravioleta, para generar agentes altamente oxidantes que pueden degradar los compuestos orgánicos volátiles y eliminar los óxidos de nitrógeno, entre otras especies. Como catalizador se pueden usar diversos semiconductores <sup>[4]</sup>.

A continuación se detallan los principales procesos fotocatalíticos estudiados en la literatura <sup>[1]</sup>:

- Foto-reducción catalítica selectiva: Es un método atractivo ya que transforma el NOx en especies inofensivas, como N<sub>2</sub>, sin la necesidad de altas temperaturas. La reacción sucede en la superficie del catalizador (comúnmente TiO<sub>2</sub>) pero necesita de un agente reductor (NH<sub>3</sub>, CO, hidrocarburos) e irradiación UV. A modo de ejemplo, se presenta la reducción en presencia de propano:



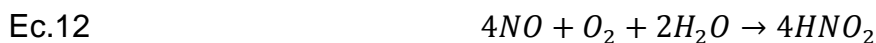
- Foto-descomposición: Es un método reductivo que sucede en la superficie del catalizador, donde ocurre la siguiente reacción global:





El NO también puede ser transformado en N<sub>2</sub>O o NO<sub>2</sub> dependiendo de las condiciones de reacción como presión, temperatura, catalizador utilizado, longitud de onda e intensidad de la luz UV. Como catalizador se utiliza principalmente dióxido de titanio.

- Foto-oxidación: El objetivo de la foto oxidación es transformar NO en HNO<sub>3</sub> según las siguientes reacciones globales.



Luego se transforma el ácido nitroso en ácido nítrico (el que se encuentra en equilibrio con el anión nitrato).



Ya que el trabajo realizado se centra en la oxidación fotocatalítica de óxidos de nitrógeno utilizando dióxido de titanio como fotocatalizador, se detallará este tema con mayor profundidad.

El dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) existe principalmente en 3 formas cristalinas: Brookita, rutilo y anatasa, siendo esta última la de mayor actividad fotocatalítica. El dióxido de titanio utilizado a nivel industrial corresponde principalmente al tipo rutilo por su desempeño como pigmento blanco. En este estudio, al referirse a TiO<sub>2</sub>, se referirá a la forma cristalina anatasa.

El dióxido de titanio es un semiconductor con una brecha de energía de 3,2 [eV]. Si este material es irradiado con fotones de energía mayor que la brecha, lo que corresponde a fotones con longitud de onda menor a 388 [nm] (luz UV-A), la brecha es sobrepasada y los electrones son excitados de la banda de valencia a la banda de conducción según la Ec.14. <sup>[10]</sup>



El hueco positivo de la banda de valencia ( $h_{bv}^+$ ) puede oxidar moléculas donoras de electrones mientras que el electrón de la banda conductora ( $e_{bc}^-$ ) puede reducir molecular aceptoras. En la fotocatalisis en presencia de aire, el hueco reacciona con una molécula de agua para producir un radical hidroxilo (Ec.15) y el electrón interactúa con oxígeno para producir un ión superóxido (Ec.16) Tanto el radical hidroxilo como el superóxido son agentes fuertemente oxidantes <sup>[10]</sup>.





Si bien se han propuesto distintos mecanismos de reacción para explicar los pasos posteriores, aún no existe un consenso general. A continuación se presenta el mecanismo propuesto por Laufs<sup>[4]</sup>, el cual se detalla en las ecuaciones 17-20.

El  $O_2^-$  es una base y reaccionará con el agua, formando radicales  $HO_2$ .



Éstos pueden recombinarse produciendo peróxido de hidrógeno.



O seguir la vía principal y reaccionar con el óxido nítrico.



Los productos de la reacción pueden interactuar nuevamente y formar ácido nítrico.



Cabe destacar que el ácido nítrico está en constante equilibrio con el ión nitrato.



Las reacciones expuestas son representadas en el esquema de la Figura 4.

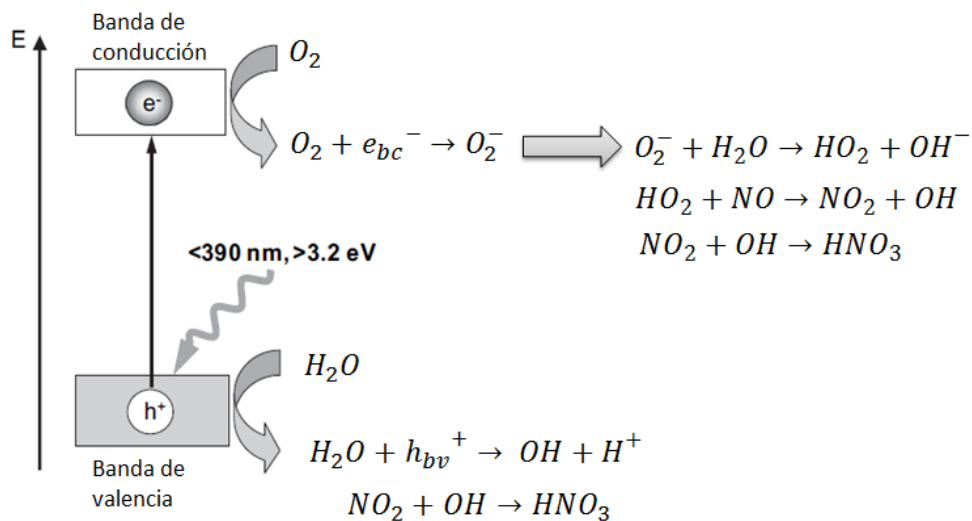


Figura 4. Esquema de la fotocatalisis de NO en  $TiO_2$ . [Elaboración propia a partir de<sup>[4]</sup>]

El dióxido de titanio es un compuesto altamente hidrofílico bajo la acción de la luz UV-A. Dado lo anterior, la humedad en contacto con la superficie forma una película delgada en vez de formar gotas sobre la superficie lo que ayuda a proteger la pared, capturando las partículas que entran en contacto con ésta, siendo más fácil arrastrarlas y limpiar la superficie <sup>[10]</sup>. Como consecuencia, la superficie se puede limpiar, ya sea de forma programada o por la acción de la lluvia, desorbiendo el ácido nítrico y colectándolo de forma segura para llevarlo al alcantarillado y al tratamiento de aguas correspondientes.

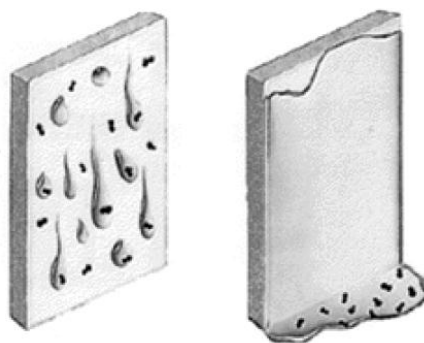
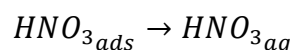


Figura 5. Comparación gráfica entre una superficie común (izq) y una superficie hidrofílica (der) <sup>[10]</sup>.

Lo anterior, cierra el ciclo de remoción de NO<sub>x</sub> disolviendo el ácido nítrico adsorbido en agua.

Ec.22



La oxidación fotocatalítica usando TiO<sub>2</sub> presenta ventajas en comparación con otros procesos de abatimiento de contaminantes atmosféricos entre las cuales destacan <sup>[10]</sup>:

- La reacción es relativamente rápida a presión atmosférica (1 atm) y temperatura ambiente (20 [°C]).
- Puede abatir bajas concentraciones de contaminantes atmosféricos.
- Puede oxidar una gran gama de contaminantes orgánicos a productos no tóxicos.
- No necesita de reactantes químicos adicionales.
- Usa un material de bajo costo relativo.
- Puede usar la energía solar como fuente de activación.
- Presenta gran estabilidad química y física.
- Permite la formación de productos termodinámicamente desfavorables superando largas barreras de activación en poco tiempo.

### 1.2.3. Medición Eficacia de Abatimiento NOx

#### 1.2.3.1. Estándar ISO 22.197-1:2007<sup>[11]</sup>

El estándar utilizado para la medición de la eficacia en la remoción de NOx atmosféricos corresponde al ensayo ISO 22.197-1:2007 “Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials - Part 1: Removal of nitric oxide” o a ensayos adaptados en base al anterior.

Consiste en preparar una muestra de aire con concentración conocida de humedad y NO (50% de humedad relativa a 25 [°C] y 1 [ppm] de NO), para luego circular un flujo volumétrico de 3 [L/min] (equivalente a una velocidad de 0,2 [m/s] para el reactor con las dimensiones expuestas a continuación) de dicho gas a través de un foto reactor (ancho interno 50 [mm] y altura interna 5 [mm]) donde se posa la muestra pintada con el revestimiento fotocatalítico (de ancho 50 [mm] y largo 100 [mm]) en presencia de luz UV (intensidad 10 [W/m<sup>2</sup>] y rango de longitudes de onda entre 300 [nm] a 400 [nm] con longitud de máxima intensidad en 350 [nm]) para producir HNO<sub>3</sub> que se quedará adsorbido. Recomienda utilizar un cilindro de NO con una concentración no mayor a 50 [ppm] y equilibrado en N<sub>2</sub>, ya que en concentraciones mayores el NO puede reaccionar con el aire y producir NO<sub>2</sub>.

Se mide la concentración de NO a la salida del fotoreactor con un analizador quimiluminiscente durante 30 minutos con la luz apagada, luego 5 horas con la luz encendida y luego 30 minutos con la luz apagada nuevamente. Lo anterior para analizar los fenómenos de adsorción, reacción y desorción respectivamente.

El resultado esperado se aprecia en la Figura 6 donde los eventos importantes son:

1. Contacto de la alimentación con la muestra (con luz UV apagada).
2. Encendido de la luz UV.
3. Apagado de la luz UV y corte de la alimentación.

Además es posible distinguir las áreas: ‘A’, proporcional al NO adsorbido; ‘B’, proporcional al NO oxidado; ‘C’, proporcional al ácido nítrico producido.

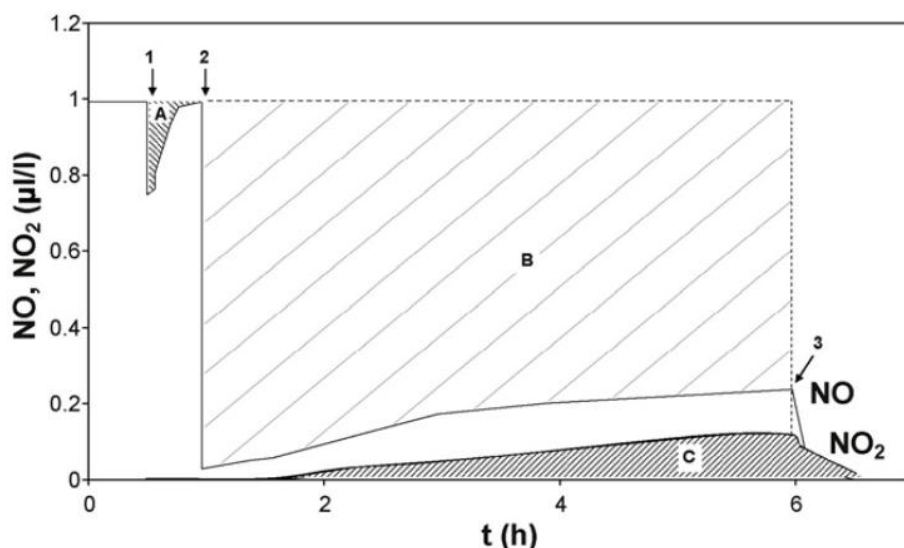


Figura 6. Resultado genérico para el ensayo ISO 22.197-1:2007.<sup>[11]</sup>

Terminado dicho período se retira la muestra y se lava con agua destilada, para luego medir la cantidad de nitritos y nitratos en el agua a través de cromatografía.

Para lo anterior, la organización ISO propone un montaje como el de la Figura 7 donde la numeración corresponde a: (1) Luz UV, (2) Fotoreactor, (3) Placa Muestra, (4) Cilindro de NO, (5) Cilindro de Aire, (6) Botella Dreschel (7) Fluómetros Másicos, (8) Analizador Quimiluminiscente de NOx.<sup>[11][21]</sup>

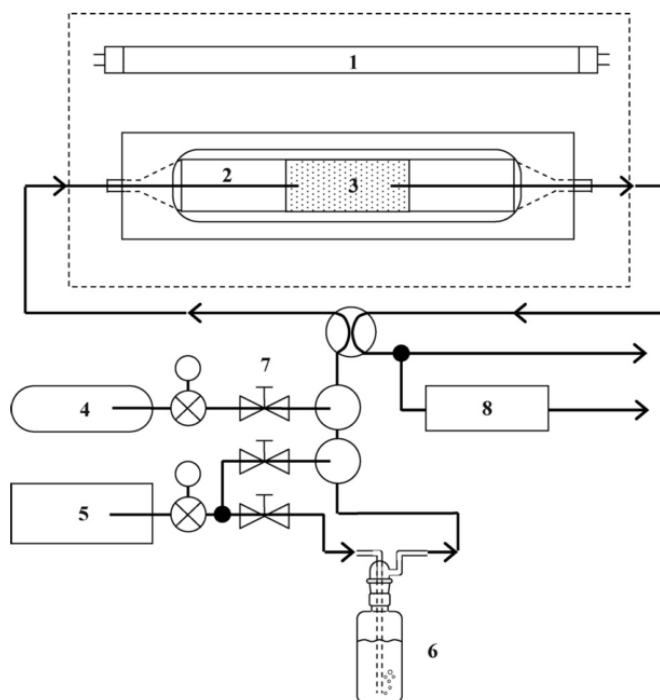


Figura 7. Sistema ISO 22197-1:2007.<sup>[2]</sup>

La metodología exacta se puede apreciar en el Anexo A.2.

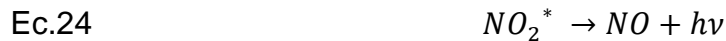
En la literatura es posible encontrar diferentes ensayos de abatimiento de NOx, logrando cada uno distintas conversiones y estudiando diferentes variables. En el anexo A.3, se presentan algunos resultados obtenidos que son relevantes para este estudio.

### 1.2.3.2. Analizadores de NOx

Se recomienda medir la concentración de NOx con un analizador quimioluminiscente, sin embargo en este trabajo se realizó la medición mediante un espectrómetro de masa. A continuación se presentan los principios fundamentales de cada uno.

#### Principio de Quimioluminiscencia de NOx <sup>[12]</sup>

El método de quimioluminiscencia está basado en la reacción del óxido nítrico (NO) con el ozono (O<sub>3</sub>) para producir dióxido de nitrógeno en un estado de excitación electrónico (NO<sub>2</sub><sup>\*</sup>) y oxígeno (O<sub>2</sub>).



La intensidad de fotones liberados es proporcional a la concentración de NO reaccionado con ozono en la cámara de reacción. La emisión de fotones es convertida en una salida eléctrica por un tubo fotomultiplicador y equipos electrónicos asociados que interpretan dicha señal y la relacionan, previa calibración, a una concentración de NO.

Un convertidor químico es usado para reducir el NO<sub>2</sub> a NO, de tal modo que todo el NO<sub>2</sub> presente en el aire sea detectado y medido como NO. Mediante una válvula solenoide, se alterna la vía que sigue la muestra de aire ya sea entrando directamente a la cámara para detectar solamente NO (*bypass* del convertidor) o direccionada a través del convertidor y luego la cámara para medir NO (original) + NO<sub>2</sub> (convertido a NO), lo cual es definido como NOx. Un microprocesador calcula continuamente el NO<sub>2</sub> como la diferencia entre NOx y NO.

## Principio del Espectrómetro de Masa <sup>[13]</sup> <sup>[14]</sup>

Los espectrómetros de masa de cuadrupolo (*Quadrupole Mass Spectrometer* o QMS) han sido los instrumentos más utilizados los últimos 50 años para la medición de la composición de distintos gases residuales. Su principio de medición junto a sus etapas fundamentales se presenta a continuación.

### Etapa 1: Ionización

El átomo es ionizado, removiendo uno o más electrones para formar un ion positivo. Esto sucede para todas las especies (iones negativos, gases nobles, etc.). Lo anterior sucede haciendo circular el gas a través de un filamento caliente cargado eléctricamente (Voltaje alrededor de 70 [eV] e intensidad de 2-3 [A]) capaz de emitir electrones que chocan y remueven el electrón de la capa de valencia, los cuales son atrapados por una placa metálica con carga positiva.

### Etapa 2: Aceleración y Reflexión

Los iones son acelerados para que todos posean la misma energía cinética y luego son desviados por un campo magnético, originando un cambio en su trayectoria que depende de la masa y la carga. Cuanto más ligero el ión, más se desvía.

### Etapa 3: Detección

El haz de iones pasa a través de un detector el cual mide y genera una señal análoga, la cual se puede identificar con una composición másica específica si es que se realizó una calibración previa.

En la Figura 8 es posible identificar las principales partes de un espectrómetro de masa.

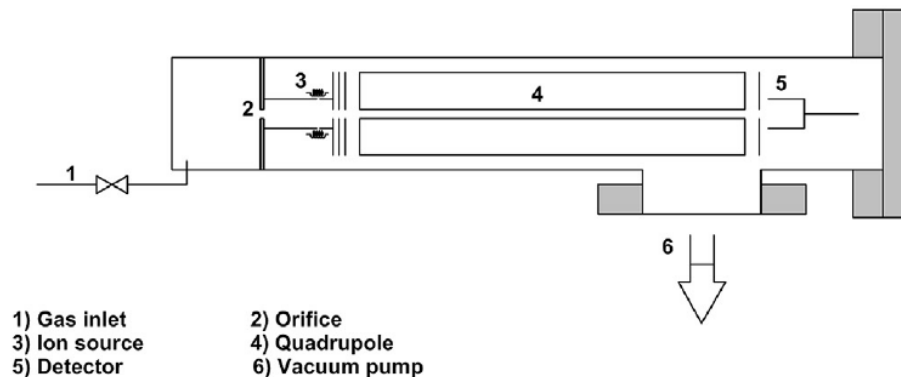


Figura 8. Diagrama del Espectrómetro de Masa. <sup>[13]</sup> <sup>[14]</sup>

## **1.2.4. Pinturas y revestimientos <sup>[15]</sup>**

### **1.2.4.1. General**

La pintura es un producto fluido que, aplicado sobre una superficie en capas relativamente delgadas, se transforma al cabo del tiempo en una película sólida que se adhiere a dicha superficie, de tal forma que recubre, protege y decora el elemento sobre el que se ha aplicado.

Desde un punto de vista técnico económico, constituyen uno de los métodos más adecuados para la protección de los materiales empleados en la construcción y en la industria.

Está constituida generalmente por sólidos particulados, los pigmentos, dispersos en un medio fluido llamado vehículo. Este último está basado en una sustancia aglutinante (también llamada ligante), dispuesta en una mezcla solvente (disolvente y diluyente) a la cual se le incorporan aditivos y eventualmente plastificantes.

El secado de un látex (en base acuosa) conduce a que las partículas resinosas se adhieran fuertemente debido a la creciente tensión superficial por la disminución de las distancias entre las partículas del copolímero, generando una coalescencia entre ellas. En el caso de las pinturas en base a solvente orgánico, durante el secado, el sistema se hace más viscoso y el ligante fluye alrededor de las partículas, entrelazando las distintas cadenas.

En general las pinturas se aplican en capas delgadas sobre un soporte y tienen la propiedad de transformarse en una película sólida, continua y adherente por la evaporación del solvente y, en algunos casos, además por transformaciones químicas de la sustancia formadora de película. Finalizado el secado/curado se puede lograr una película que protege y mejora además el aspecto general del sustrato

Por razones ecológicas que impulsan el control de la emisión de solventes volátiles a la atmósfera, se desarrollan pinturas en polvo constituidas en su totalidad por sólidos, que se aplican por métodos electrostáticos y que requieren de un tratamiento térmico para la formación de una película continua y adherente.

### **1.2.4.2. Formación de la Película**

El proceso por el cual se forma la película está relacionado con el tipo de material resinoso empleado en la elaboración del ligante. El mecanismo puede ser de naturaleza física y/o química.



**Secado (Físico):** Involucra el cambio de la película de pintura líquida aplicada en forma de capa delgada sobre un sustrato, al estado sólido por la evaporación de la mezcla solvente. Las propiedades físico mecánicas de la capa (flexibilidad, dureza, adhesión), dependen principalmente de los componentes resinosos del ligante. Típicamente a estas composiciones que forman películas sólo por cambios físicos, se les denomina termoplásticas. Estas películas se caracterizan porque se re-disuelven en contacto con solvente similares a los empleados en la elaboración y porque exhiben en general un rápido secado. El espesor final de la capa tendrá una relación directa con el contenido de sólidos en volumen del producto.

**Curado (Químico):** Involucra, además de la evaporación de los solventes, reacciones químicas de diferente complejidad con elementos del medio ambiente o con agentes que se incorporan en la formulación, para formar una película sólida, adherente, elástica y de buena resistencia. Se define el curado como el conjunto de cambios físicos y químicos que transforman el material de su estado termoplástico original (líquido o sólido, soluble y de bajo peso molecular) a una condición final termoestable (sólido, insoluble, y de alto peso molecular por el entrecruzamiento de los polímeros). El curado sucede por acción del calor, de radiación infrarroja, de radiación UV, y con menor frecuencia de la temperatura ambiente. En la reacción se fija el oxígeno del aire a los dobles o triples enlaces (carácter no saturado) del material formador de la película (aceites y resinas alquídicas), generando estructuras cíclicas y entrecruzando los distintos polímeros lineales. Esta capa no resulta soluble en los solventes originales y generalmente presentan mejores propiedades físico mecánicas y de resistencia a agentes químicos que una pintura que sólo necesita secado por evaporación.

#### **1.2.4.3. Propiedades Generales de una Película de Pintura**

Una pintura protectora debe presentar tolerancia a los defectos de preparación de las superficies, facilidad de aplicación, aptitud de secado/curado adecuado, entre otros. Las propiedades más relevantes se detallan a continuación.

- Buena resistencia al agua y baja absorción, para no presentar pérdida de adhesión, ablandamiento ni retención de agua (hinchamiento).
- Resistencia a la transferencia del vapor de agua, para proteger el sustrato inferior, particularmente si es de naturaleza metálica.
- Resistencia al pasaje de iones y fenómenos osmóticos, para evitar la corrosión del sustrato inferior.
- Resistencia a la intemperie, con el fin de evitar la pérdida de sus características (brillo, color, aparición de defectos) luego de una prolongada exposición al medio ambiente debido a ciclos de temperatura, humedad y luz UV.
- Resistencia a agentes químicos y a la abrasión.

- Adhesión seca y húmeda de la película.
- Elasticidad.
- Resistencia a bacterias y hongos.
- Otras propiedades adicionales y específicas de la pintura, como resistencia a temperaturas extremas, radiación, esfuerzos de corte, entre otros.

#### 1.2.4.4. Clasificación de las Pinturas.

Las pinturas se pueden clasificar según diferentes aspectos inherentes como su composición, propiedades relevantes, aplicaciones, entre otros. A continuación se presenta una clasificación tradicional según el tipo de ligante utilizado.

**Pinturas al aceite:** El ligante está constituido por un aceite secante, refinado y polimerizado por un calentamiento. Resisten satisfactoriamente la intemperie, son de secado lento y necesitan de agentes internos para catalizar las reacciones de polimerización y formar la película. No se recomiendan para la protección de materiales expuestos a medios fuertemente agresivos.

**Oleorresinosas:** El vehículo está basado en un barniz obtenido a partir de un aceite y una resina. Al igual que la anterior, no se aconseja para materiales bajo medios fuertemente agresivos.

**Termoplásticos negros:** Son los residuos de la destilación fraccionada del petróleo (bitumen, asfalto, asfaltita). Se aplican en diferentes áreas, incluyendo productos anticorrosivos y para edificios.

**Resinas Poliésteres:** Se obtienen por la condensación entre poliácidos y polialcoholes, lográndose una gran diversidad. Los poliésteres saturados se emplean en la industria automotriz, en el pintado de electrodomésticos, recubrimiento de envases y en sistemas de metal, madera, mampostería y plástico. Los poliésteres insaturados se aplican en barnices para madera y muebles debido a que las películas presentan elevada dureza, adecuado brillo y satisfactoria resistencia a reactivos químicos.

**Resinas Alquílicas:** Son materiales poliméricos derivados de la reacción de polioles y poliácidos. Aquellas con alto nivel de aceite se usan para un secado oxidativo a temperatura ambiente en presencia de catalizadores; las de bajo contenido de aceite se curan con el oxígeno del aire forzado por calor (horneado).

**Resinas Acrílicas:** Se elaboran por adición de distintos monómeros como ésteres de los ácidos acrílicos y metacrílicos con alcoholes diversos, los cuales pueden o no presentar grupos funcionales reactivos remanentes reactivos o termoestables y no

reactivas o termoplásticas, respectivamente. Su aplicación y durabilidad depende de las resinas utilizadas.

**Condensados de formaldehído:** Pueden ser fenólicos o aminados. Las resinas fenólicas tienen bajo peso molecular y se utilizan en pinturas aislantes, primers selladores y tintas para la imprenta. Las resinas aminadas se forman a partir de melanina-formaldehído o urea-formaldehído. No tienen naturaleza polimérica, si no monómeros o dímeros. Dado lo anterior, se combinan con resinas alquídicas, acrílicas, poliésteres y epoxis para generar sistemas termoestables.

**Resinas vinílicas:** Homopolímeros o heteropolímeros. Requieren de una adecuada preparación de la superficie. Su secado es por evaporación de la mezcla solvente. Se especifican para la protección de sustratos expuestos a atmósferas con ácidos inorgánicos, cloro y sus derivados. Para ser usada en superficies sumergidas.

**Resinas de Caucho Sintéticos:** Se emplean en la industria de la pintura en diferentes formas. Los tratamiento incluyen reacciones químicas para lograr alta resistencia y mayor solubilidad en solventes orgánicos.

**Resinas Epoxídicas:** Son compuestos sintéticos con distintos grados de polimerización que determinan el tipo de resina. Se pueden esterificar con ácidos grasos de aceites secantes, los cuales secan al aire con la adición de secantes metálicas. El curado de estas resinas se realiza habitualmente con poliaminas y poliamidas, a temperatura ambiente.

**Resinas Poliuretánicas:** Este término abarca a productos con funcionalidad de isocianato. El curado se realiza con grupo que contienen átomos activos de hidrógeno (agua, alcoholes, ácidos, aminas, etc.). Se pueden curar a temperatura ambiente mezclado con bases poliéster, acílico y epoxi. Dependiendo del mezclado se puede aplicar sólo como barniz, en la industria naval u obtener películas resistentes a la intemperie, agentes químicos, entre otros. Si se tiene la función isocianato bloqueada, se necesita de altas temperaturas para realizar el curado.

**Silicatos Metálicos y Orgánicos:** Se pueden clasificar inorgánicos (base acuosa) y orgánicos (mezcla solvente formada por alcoholes, hidrocarburos aromáticos y glicoles). Los mecanismos de formación de película son diferentes pero la estructura final es muy similar. Tienen un buen comportamiento a temperaturas superiores a 450°C y resistencia a solventes orgánicos.

**Resinas de Silicona:** Forman una reticulación tridimensional que le confiere excelente repelencia al agua debido a su característica hidrofugante, adecuada permeabilidad al vapor de agua, al CO<sub>2</sub>, alta resistencia a la intemperie y a los ataques biológicos.

Además contribuyen al aspecto estético y facilitan la limpieza de la superficie. Son una alternativa al látex tradicional, permitiendo formulaciones con menor contenido de ligantes debido a la capacidad de las siliconas de reforzar y fijar inorgánicos (pigmentos) y orgánicos (ligantes).

### **1.2.5. Estado del Arte en Pinturas Fotocatalíticas**

Es posible encontrar diversas empresas que comercializan pinturas con propiedades fotocatalíticas o muestras catalíticas de dióxido de titanio para ser añadidos a pinturas y así obtener la capacidad de remover óxidos de nitrógeno (entre otros compuestos).

En la presente sección se muestra el estado del arte en relación a los métodos de preparación de estos productos, la forma de aplicación del revestimiento catalítico, las conversiones obtenidas y las condiciones de estudio utilizadas, reportadas en diversas publicaciones científicas.

En el Anexo A.3 se exponen de forma resumida, más resultados obtenidos para distintos catalizadores, a modo de complementar lo presentado en este apartado.

#### **Influencia de la concentración de NO y la intensidad de la luz.**<sup>[18]</sup>

Preparación: Se probó una muestra del fotocatalizador Evonik-Degussa TiO<sub>2</sub> P25 (0,85 ± 0,02 [g]), la cual fue puesta en un molde (0,2[cm] x 9,2[cm] x 4,3[cm]), cubierto por una capa de plexiglass y luego presionado a 1080 [kg/m<sup>2</sup>] durante 1 minuto. Las briquetas resultantes de superficie 39,6 [cm<sup>2</sup>] se irradian previamente por 3 días con luz UV-A a una intensidad de 10 [W/m<sup>2</sup>].

Condiciones: HR=50%, T=25 [°C], luz UV-A con rango 320-390 [nm], 1 [ppm] NO balanceado en aire a 3 [L/min] (se utiliza mezcla 50 [ppm] NO/N<sub>2</sub>).

Conversión obtenida: A continuación se presenta un resultado típico obtenido (Figura 9) y la dependencia de la remoción de NO según la concentración de óxido nítrico en la alimentación (Figura 10).

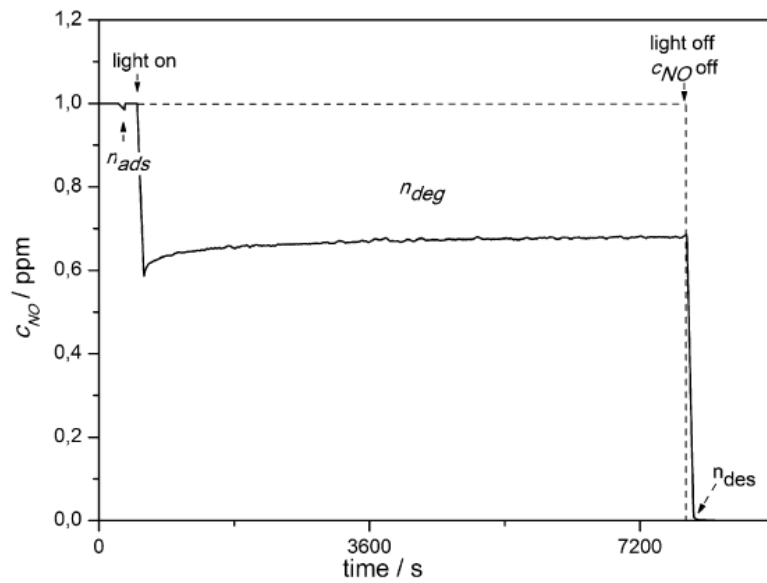


Figura 9. Curva típica de remoción de NO. [18]

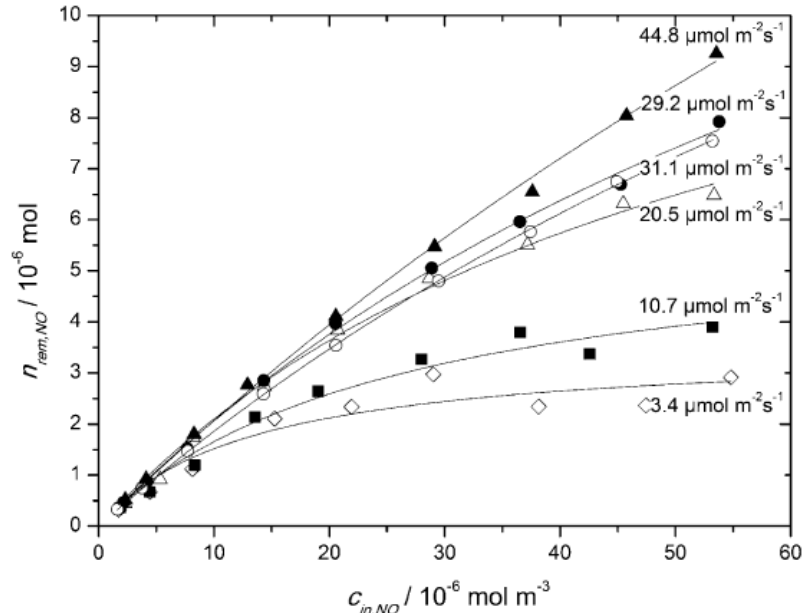


Figura 10. Dependencia del NO removido según concentración de NO a la entrada (eje inferior) e intensidad de la luz UV (distintas curvas). Referencia: 15 [W/m<sup>2</sup>]=44,8 [µmol/m<sup>2</sup>·s]. [18]

### Comparación entre distintos tipos de titania comercial en polvo prensado y películas de pintura. [17]

Preparación: Diferentes catalizadores se probaron en polvo y en una pintura en base acuosa al 9% en peso. A la pintura vinilo en base acuosa se le removió la mitad del TiO<sub>2</sub> pigmentario y luego 50 [cm<sup>3</sup>] de esta pintura base se mezcló 30 minutos a 300 [rpm] en un vaso de 100 [cm<sup>3</sup>] con catalizador para obtener un 9% en base húmeda (17% base seca). Luego se aplicó sobre una placa de aluminio de 10[cm] x 5[cm] en una capa de espesor húmedo 200 [µm]. La placa de polvo puro se obtuvo esparciendo

el catalizador sobre un molde y luego presionando a 5 [bar] durante 7 minutos, obteniéndose láminas de 0,5 [mm] de espesor. Las cargas fueron 2 [mg/cm<sup>2</sup>] y 60 [mg/cm<sup>2</sup>] para la película y el catalizador puro, respectivamente.

Condiciones: Temperatura 25 [°C], HR=50%, 1 [ppm] NO en un flujo de 0,7 [L/min] (usando un cilindro de 45[ppm] NO/N<sub>2</sub>), luz UV con rango entre 315-390 [nm] e intensidad 7 [W/m<sup>2</sup>].

Los catalizadores utilizados en este estudio se encuentran en la Tabla 1.

**Tabla 1. Catalizadores Estudiados.**

<b>TiO<sub>2</sub> (Manufactura)</b>	<b>Estructura Cristalina</b>	<b>Tamaño Cristal [nm]</b>	<b>Área Específica [m<sup>2</sup>/g]</b>	<b>Tamaño de Partícula [µm]</b>
ANX (Kemira)	Anatasa	7-25	100-250	2-6
PC500 (Millenium)	>99% anatasa	5-10	345	1,2-1,7
PC500 (Millenium)	>99% anatasa	20-30	50	1,5
PC105 (Millenium)	>99% anatasa	15-25	86	1,2
P25 (Evonik)	80% anatasa 20% rutilo	25	50	N.P.
UV100 (Sachtleben)	Anatasa	10	250	N.P.
UVLP7500 (Kronos)	Anatasa	15	>250	N.P.
VLP7000 (Kronos)	Anatasa	15	>250	N.P.
VLP7101 (Kronos)	Anatasa	15	>150	N.P.
AMT100 (Tayca)	Anatasa	6	267	N.P.

\*Actualmente, Millenium forma parte de Cristal Global.

\*\*N.P.: No presentado

Conversión: En la Figura 11 se distinguen las conversiones ( $X_{NO}$ ) y selectividades (S) de estado estacionario obtenidas para tanto para revestimiento como catalizador puro.

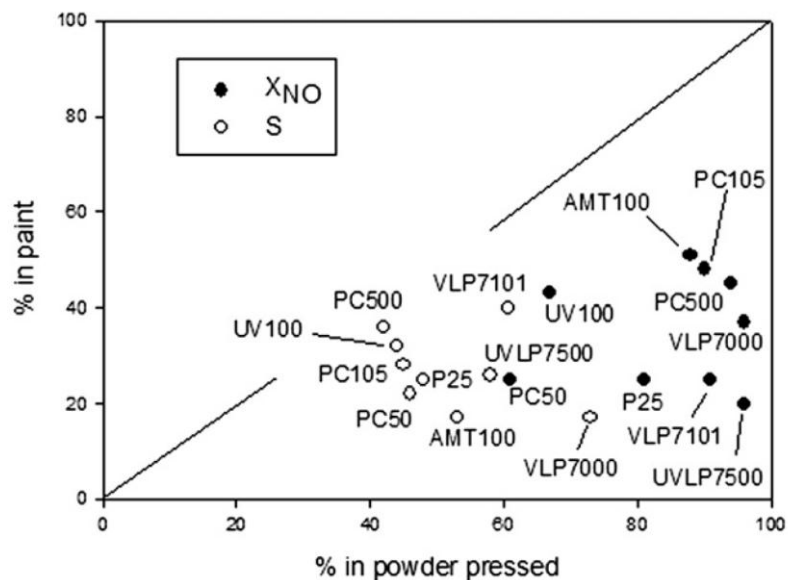


Figura 11. Conversiones (en negro) y selectividad (en blanco) para distintos catalizadores tanto para muestra en pintura (eje vertical), como para briqueta de catalizador puro (eje horizontal).<sup>[17]</sup>

### Influencia de los componentes de la pintura en la conversión.<sup>[19]</sup>

Preparación: Se usó una pintura mate en base acuosa, a la cual se le removió la mitad del  $\text{TiO}_2$  pigmentario (9% en base húmeda), obteniéndose la denominada Pintura Base Luego, la cantidad removida es reemplaza por  $\text{TiO}_2$  fotocatalítico P25 de Evonik, obteniendo la pintura denominada de Referencia. Se prepararon además, Pseudo Pinturas a las cuales se les eliminó algún componente adicional (extendedor, aditivos, etc.). Finalmente, se prepararon briquetas de catalizador en polvo, por mezclado seco (agitación manual) y por mezclado húmedo (agitación mecánica en agua y con sonificador).

El método de preparación se esquematiza en la Figura 12.

En la Tabla 2 se aprecia la composición porcentual de las distintas muestras catalíticas en polvo. El término '**wPP**' corresponde a 'wet pressed powder' o 'polvo presionado en húmedo', mientras que '**PP**' sólo a 'pressed powder' o 'polvo presionado'. Por el lado de las pinturas, '**PsP**' hace referencia a 'Pseudopintura' (pintura a la cual se le removió alguno de sus componentes). En la Tabla 3 se aprecia la composición porcentual de las muestras de pintura catalítica.

Tabla 2. Composición porcentual de las muestras preparadas.

Descripción	PP0	wPP0	PP1	wPP1	PP2	wPP2	PP3	wPP3	PP4	wPP4
Foto TiO <sub>2</sub> P25	100	100	25,44	25,44	25,44	25,44	25,44	25,44	25,26	25,26
Silicatos (extendedor)	---	---	74,56	74,56	---	---	---	---	47,78	47,78
CaCO <sub>3</sub> (extendedor)	---	---	---	---	74,56	74,56	---	---	1,64	1,64
TiO <sub>2</sub> pigmentario	---	---	---	---	---	---	74,56	74,56	25,32	25,32

Tabla 3. Composición porcentual de las pinturas preparadas.

Descripción	Pintura Base	Pseudo Pintura 1	Pseudo Pintura 2	Pintura de referencia
Foto TiO <sub>2</sub> P25	---	24,93	18,28	17,45
Silicatos (extendedor)	39,26	45,86	33,57	32,56
TiO <sub>2</sub> pigmentario (pigmento)	21,03	24,6	18,01	17,45
CaCO <sub>3</sub> (extendedor)	1,23	1,56	1,12	1,02
Espesador (aditivo)	0,7	0,82	0,6	0,58
Anti-hongos y Biocidas (aditivos)	0,77	0,44	---	0,48
Dispersantes (aditivos)	1,52	1,79	---	1,26
Partículas poliméricas (extendedores)	5,66	---	5,11	4,69
Coalescentes (aditivos)	4,95	---	3,34	4,1
Resina (ligante)	23,97	---	19,97	19,88
Espesador (aditivos)	0,91	---	---	0,53
Carga Foto TiO <sub>2</sub> [mg/cm <sup>2</sup> ]	0	6,1	1,8	2,3



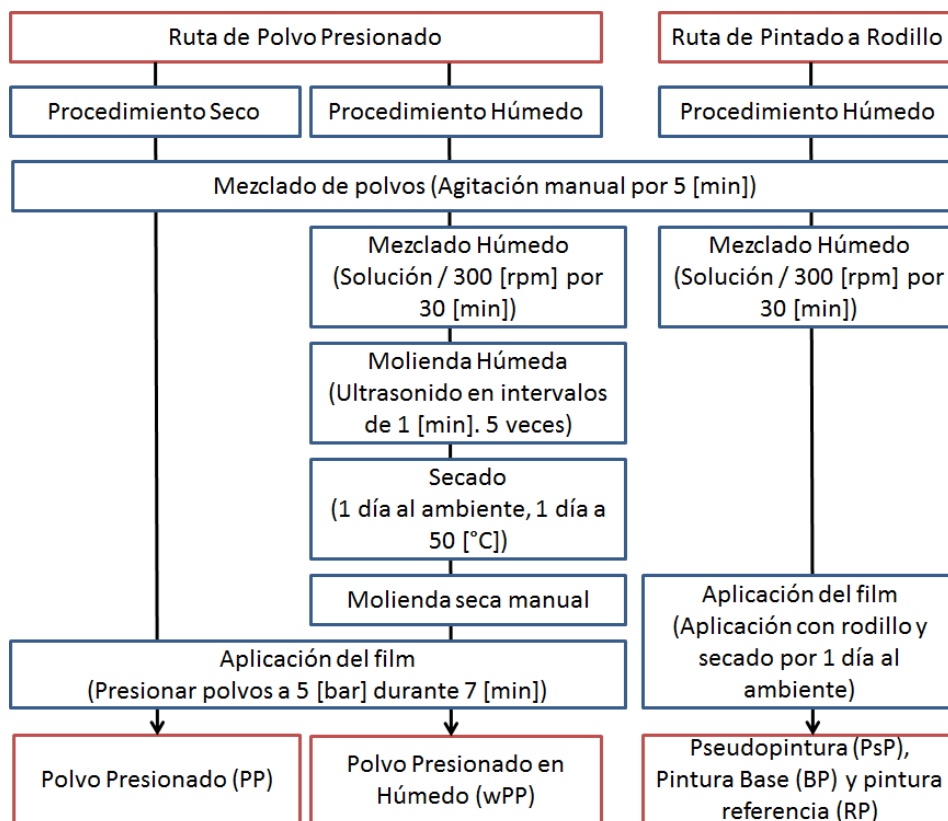


Figura 12. Método de preparación de las pinturas. [Adaptación a partir de [19]]

**Condiciones:** Se alimenta un flujo de aire sintético de 0,7 [L/min] con 1 [ppm] de NO y RH=50% a 25 [°C]. Luz UV con emisión máxima en 365 [nm] e irradiancia de 7 [W/m]. Activación previa de las muestras durante 5 [h] a 7 [W/m<sup>2</sup>]

**Conversión:** Las conversiones obtenidas por las briquetas de catalizador en polvo, con o sin otros agentes, se aprecian en la Figura 13 y Figura 14. Las conversiones obtenidas por las pinturas y pseudopinturas se aprecian en la Figura 15.

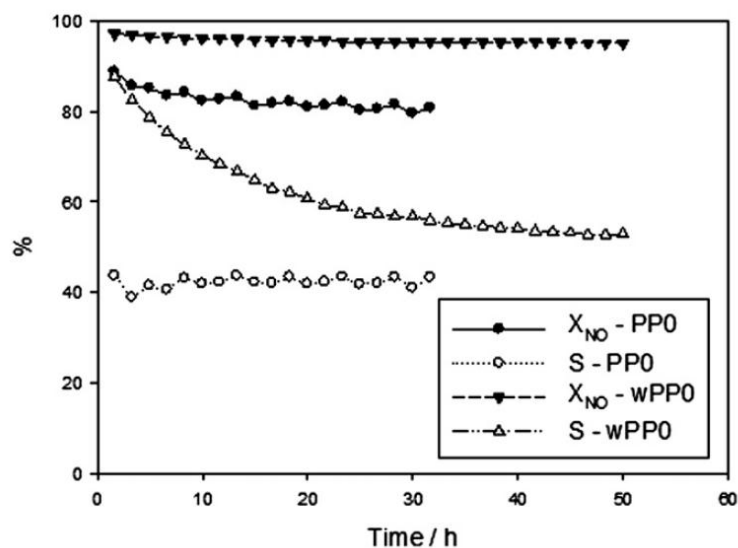


Figura 13. Conversión y selectividad briqueta catalizador. Seco (PP0) y húmedo (wPP0).<sup>[19]</sup>

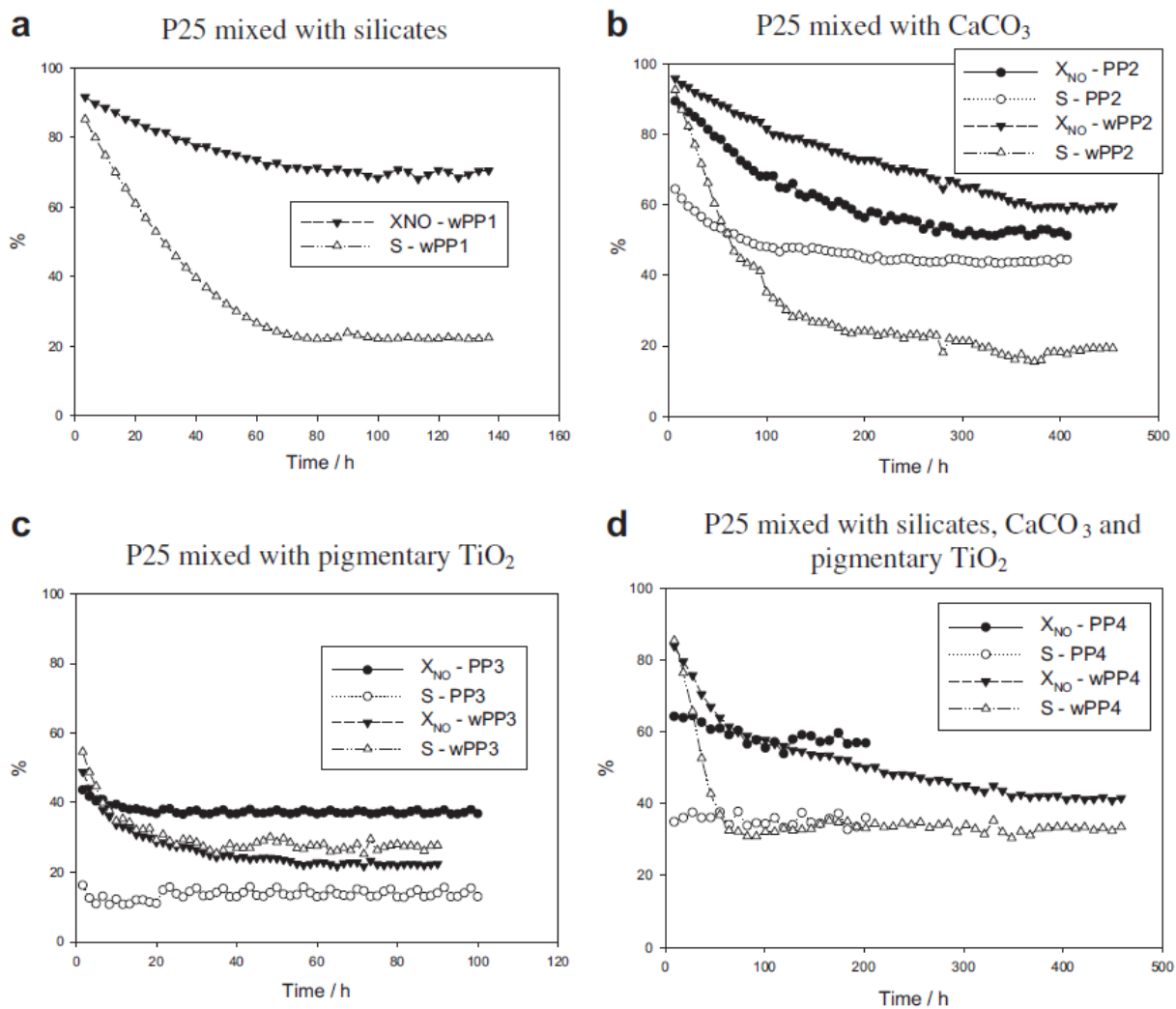


Figura 14. Conversión y selectividad catalizador con compuestos de pintura.<sup>[19]</sup>

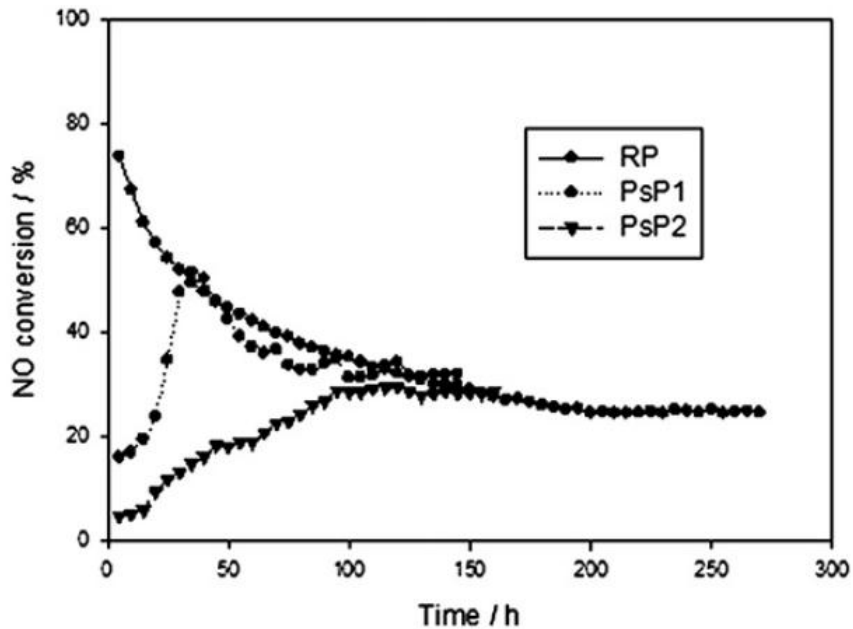


Figura 15. Conversiones para pseudopinturas. <sup>[19]</sup>

### Efecto del ligante y la concentración de $\text{TiO}_2$ en la conversión. <sup>[20]</sup>

**Preparación:** Se preparó una solución con un ligante acrílico, agua como solvente y aditivos como humectantes y espesantes, para obtener una película fácil de aplicar. El fotocatalizador utilizado fue una solución en suspensión de Evonik (Aerodisp® W740X). Se aplicó una capa húmeda de espesor 40  $[\mu\text{m}]$ , lo que equivale a una carga de 40  $[\text{g}/\text{m}^2]$ , sobre distintos sustratos: Cartas de contraste plásticas y morteros de concreto.

**Condiciones:** Se usa un reactor cilíndrico de borosilicato (diámetro = 60  $[\text{mm}]$  y largo = 300  $[\text{mm}]$ ), con muestras de 100 x 50  $[\text{mm}^2]$ . Se alimenta un flujo de 1,5  $[\text{L}/\text{min}]$ , con 0,4  $[\text{ppm}]$  de NO y  $\text{RH}=31\%$  a 25  $[\text{°C}]$ . La irradiancia de luz UV es 5,8  $[\text{W}/\text{m}^2]$ . Para estudiar la influencia de distintos parámetros se varió el flujo entre 1-5  $[\text{L}/\text{min}]$ , la concentración de NO entre 0,1-2  $[\text{ppm}]$  y la humedad relativa entre 0-75% a 25  $[\text{°C}]$ .

**Conversión:** La conversión obtenida (nombrada como “Degradation Rate”), se aprecia en la Figura 16, Figura 17 y Figura 18, para distintas variables en estudio.

Destacan en la publicación, que el efecto de la humedad tiene un impacto complejo en la conversión. Se ha reportado que la conversión disminuye al aumentar la humedad con concentraciones iniciales de NO de 0,22 y 0,20  $[\text{ppb}]$ ; que a nivel de ppm también disminuye la conversión con humedades relativas entre 10-70%, pero que en contraste, se reporta que con una concentración de 0,5  $[\text{ppm}]$  se nota un aumento en la conversión al incrementar la humedad. El mismo fenómeno se observa con concentraciones alrededor de 40  $[\text{ppm}]$ .

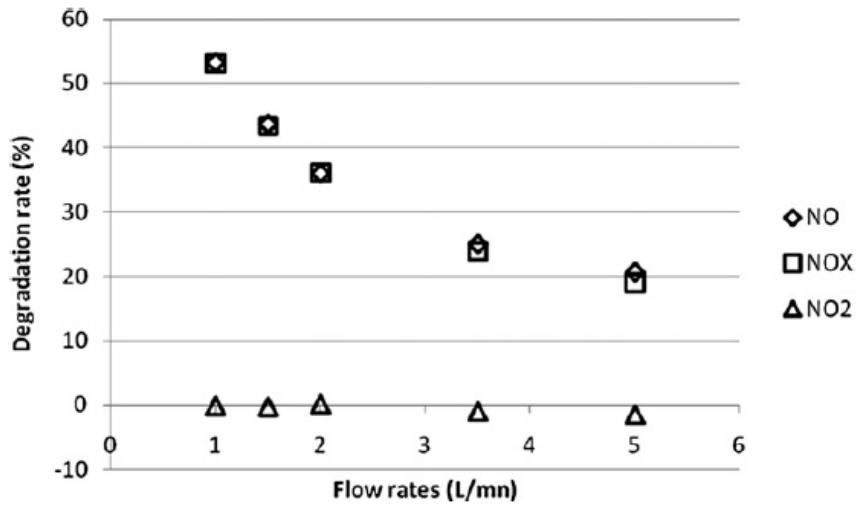


Figura 16. Efecto del flujo en la conversión, para un mortero de concreto con catalizador. Concentración inicial = 0,4 [ppm] y humedad 6 [g/kg].<sup>[20]</sup>

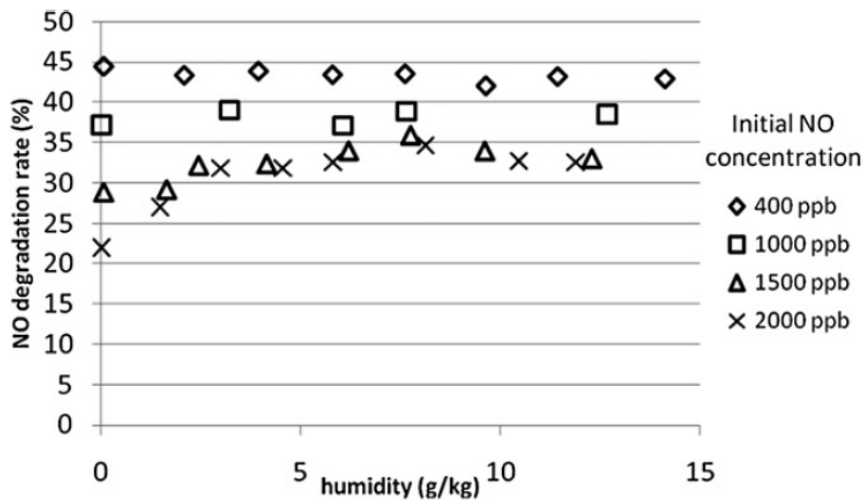


Figura 17. Efecto de la humedad y la concentración inicial, para un mortero de concreto con catalizador. Flujo utilizado = 1,5 [L/min].<sup>[20]</sup>

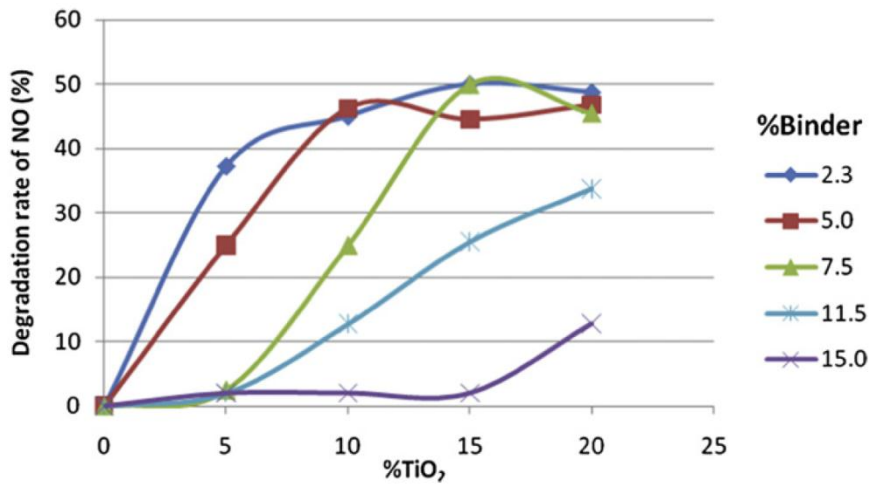


Figura 18. Efecto del ligante y la concentración de titanio en la conversión, para una solución catalítica aplicada en una carta de contraste.<sup>[20]</sup>

### **1.2.6. Hunter Douglas Chile <sup>[16]</sup>**

El trabajo de título se desarrolló en conjunto con la empresa Hunter Douglas Chile S.A. ubicada en avenida Portales Oriente 1757, San Bernardo, Santiago. Empresa constituida el 4 de Junio de 1965, siendo antes Industrias Metálicas Chile S.A.

En Chile la empresa comercializa una variada gama de productos para la arquitectura y construcción como revestimientos, cubiertas y cielos metálicos conocidos bajo la marca HunterDouglas. A través de su filial Luxaflex comercializa variados productos cubreventanas como persianas venecianas, cortinas verticales y otras. También comercializa perfiles y planchas pre-pintadas para las industrias de línea blanca y otras.

En la planta industrial trabajan más de 400 personas y en las oficinas comerciales alrededor de 35 personas.

La capacidad instalada de la planta (sin considerar el área de persianas) asciende a 2000 toneladas mensuales, produciendo actualmente un aproximado de 500 toneladas mensuales.

# Capítulo 2      Objetivos y Alcances

Dado el contexto anterior, se definen los siguientes objetivos.

## 2.1. Objetivo General

Desarrollar pinturas en base a solvente con contenido variable de  $\text{TiO}_2$  y evaluar sus propiedades físicas, químicas y fotocatalíticas, con el fin de ser aplicadas en superficies metálicas para abatir los óxidos de nitrógeno presentes en el aire.

## 2.2. Objetivos Específicos

- Adquirir distintas muestras de dióxido de titanio y preparar pinturas con un contenido variable de catalizador entre 0-20%.
- Implementar sistema de medición de  $\text{NO}_x$  adaptado a normativa ISO 22.197-1:2007.
- Caracterizar las propiedades de la pintura fotocatalítica obtenida y la eficacia de reducción de  $\text{NO}_x$  (utilizando  $\text{NO}$  como referencia) en función de las variables del proceso.

## 2.3. Alcances

El trabajo realizado se enmarca dentro de ciertos límites, los cuales se enuncian a continuación:

1. El abatimiento de óxidos de nitrógeno será caracterizado esencialmente por la remoción de óxido nítrico ( $\text{NO}$ ).
2. Se utilizará un espectrómetro de masa para analizar los gases. Dado el principio de funcionamiento y dependiendo de la concentración de aire, el límite mínimo de detección variará entre 300-800 [ppm], teniendo una cota superior de 2500 [ppm] de  $\text{NO}$  dada la concentración presente en el cilindro de  $\text{He/NO}$ .

3. La pintura se caracterizará por la eficacia de abatimiento de NO y por variables de estudio que utiliza HunterDouglas, por lo cual se considerarán el brillo, tonalidad, viscosidad, envejecimiento bajo acción de luz UV y resistencia a la corrosión salina.
4. El catalizador en polvo utilizado será dióxido de titanio de los proveedores Evonik, Sachtleben y Cristal Global. Las pinturas se remitirán a las utilizadas internamente en HunterDouglas (PPG).
5. Si bien existen técnicas avanzadas de dispersión de sólidos en líquidos, el método utilizado corresponde a una agitación mecánica como consecuencia de ser la técnica utilizada en HunterDouglas.

## Capítulo 3 Desarrollo del Trabajo

Durante el trabajo desarrollado se realizaron múltiples tareas, la cuales se detallan a continuación. Se presenta lo realizado desde la adquisición de los catalizadores hasta el montaje de las pruebas y resultados preliminares.

### 3.1. Adquisición de Catalizadores

Como primera etapa, se procedió a contactar diversas empresas tanto a nivel nacional como internacional, para consultar por información y conseguir muestras de catalizadores de dióxido de titanio para realizar los ensayos.

Dentro del ámbito internacional se establecieron comunicaciones con Evonik (Alemania), Kemira (Finlandia), Kronos (Finlandia), Cristal Global (Arabia Saudita), Sachtleben (Alemania), Tayca (Japón), Type (Japón), Titanos (China). Los catalizadores obtenidos finalmente y alguna de sus propiedades, se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Catalizadores (dióxidos de titanio) Adquiridos.

Fotocatalizadores adquiridos			
<b>Nombre Comercial</b>	Aeroxide TiO <sub>2</sub> P25	Cristal Active PC500	Hombikat UV100
<b>Empresa</b>	Evonik	Cristal Global	Sachtleben
<b>Diámetro de Partícula [nm]</b>	21	10-20	10
<b>Densidad [g/cm<sup>3</sup>]</b>	4	3,8	3,9
<b>Superficie Específica [m<sup>2</sup>/g]</b>	350	335	300
<b>Anatasa [%]</b>	80	99,5	100%

Dentro del ámbito nacional, se encontró que las empresas que comercializan dióxido de titanio con fines fotocatalíticos son Eficity e Innovambiental (anteriormente Socoter Ambiental). Se obtuvo una solución muestra de Eficity para la realización de ciertos ensayos.

De aquí en adelante se nombrará a los catalizadores como 'Cristal' (Cristal Active PC500), 'Sachtleben' (Hombikat UV100), 'Evonik' (Aeroxide TiO<sub>2</sub> P25) y 'Eficity' (Eficity).



## 3.2. Caracterización de Pinturas

Existen diversos métodos para caracterizar un revestimiento aplicado en un fleje metálico. A continuación se presentan los ensayos realizados en el estudio.

### Tonalidad (Color) [22]

El color cumple un rol fundamental al momento de dar por finalizado el proceso de decoración por lo que se considera una característica distintiva de las pinturas.

Su medición se realiza mediante el método CIE L\*a\*b (CIELAB), el cual es un modelo cromático para describir los colores que puede percibir el ojo humano. Consiste en representar el color por 3 coordenadas cartesianas 'L', 'a' y 'b'. 'L' corresponde a la luminosidad (L=0, negro; L=100, blanco), 'a' corresponde a la posición entre verde (a<0) y rojo (a>0), 'b' corresponde a la posición entre azul (b<0) y amarillo (b>0). Lo anterior se aprecia en la Figura 19. [22]

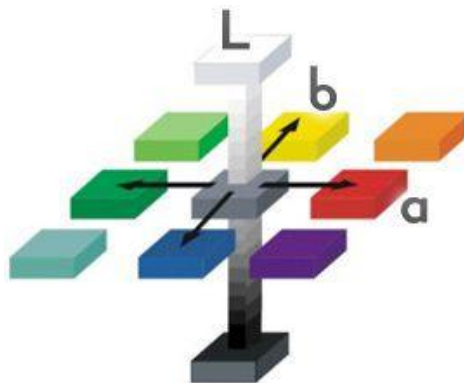


Figura 19. Espacio CIELAB. [22]

Dos colores serán iguales si poseen idénticas coordenadas. Según procedimientos internos, dos colores se consideran indistinguibles si la diferencia de color total ( $\Delta E$ ) es menor a 0,5.

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$$

Dónde:

$\Delta L = L_2 - L_1$  : Diferencia entre coordenadas 'L'.

$\Delta a = a_2 - a_1$  : Diferencia entre coordenadas 'a'.

$\Delta b = b_2 - b_1$  : Diferencia entre coordenadas 'b'.

El instrumento utilizado es un Espectrofotómetro Datacolor International Spectrum.

## **Brillo** <sup>[23]</sup>

El brillo es un aspecto de la percepción visual muy importante en la industria de las pinturas. Puede ser influenciado por un gran número de factores como la suavidad del pulido, la cantidad y tipo de revestimiento aplicado, la calidad del sustrato, entre otros.

El ensayo utiliza un reflectómetro óptico que incide un rayo de luz de intensidad conocida con un ángulo universal de 60° (acorde a los estándares ISO2813 y ASTM D523) en la superficie, midiendo la intensidad después de reflejado el rayo. Las unidades utilizadas son las GU (del inglés GU: Gloss Unit). A mayor GU, mayor brillo.

El instrumento utilizado para la medición es un Novo Gloss Lite™ 60° Statistical.

## **Corrosión en Niebla Salina** <sup>[24]</sup>

Un revestimiento debe ser capaz de proteger el sustrato que se encuentra bajo él. Este ensayo tiene como objetivo evaluar la resistencia del revestimiento a la corrosión. Se realiza según norma ASTM B117.

Consiste en someter una placa pintada a un ambiente salino controlado según la configuración de la Tabla 5. Previamente a la placa se le realizan dos cortes diagonales para retirar el revestimiento y la capa de primer, y así dejar expuesto el sustrato y acelerar una oxidación inicial.

**Tabla 5. Configuración Ensayo Niebla Salina.**

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>
Duración Ensayo	1500 [h]
Temperatura	35 [°C]
Concentración Sal	5%
pH	6.5-7.2
Flujo	0.3 [L/h]

Previo al ensayo se deben registrar los valores de brillo, tonalidad y cualquier anotación de importancia en relación al estado de la superficie, para compararlo con los resultados obtenidos posteriores al ensayo. En la inspección visual se consideran defectos: aparición de ampollas, desprendimiento del metal, agrietamientos, oxidación, hinchazón, brillo disparejo, entre otros.

El equipo utilizado corresponde a la cámara salina Q-Fog.

### **Envejecimiento por luz UV** <sup>[25]</sup>

Tiene como objetivo evaluar la resistencia del revestimiento a la exposición de la luz UV (longitud de onda de máxima intensidad: 340 [nm]). Se realiza según norma ASTM G154.

Consiste en someter una placa pintada a ciclos de radiación y condensación según la siguiente configuración.

**Tabla 6. Configuración Envejecimiento UV.**

<b>Paso</b>	<b>Función</b>	<b>Irradiancia</b> [W/m <sup>2</sup> ]	<b>Temperatura</b> [°C]	<b>Tiempo</b> [h]
1	Irradiación	0,89	60	8
2	Condensación	N/A	50	4
3	Repetir paso 1 y 2 hasta completar 1000 [h]			

Previo al ensayo se deben registrar los valores de brillo, tonalidad y cualquier anotación de importancia en relación al estado de la superficie, para compararlo con los resultados obtenidos posteriores al ensayo.

Antes de ingresar la muestra a la cámara se realizan cortes a través de las diagonales de la muestra, para exponer el sustrato inferior (Aluzinc) al ambiente salino. Los bordes de la muestra se recubren con sellante y con cinta adhesiva de papel para evitar la corrosión por dichos lugares.

El equipo utilizado corresponde a la cámara salina Q-Fog.

### **Viscosidad** <sup>[26]</sup>

La viscosidad de una pintura líquida se mide a través del tiempo de elución de ésta a través de una Copa Ford de determinado volumen. Es una de las variables críticas de operación para poder obtener un revestimiento de buena calidad.

Los resultados se expresan en tiempo (en segundos) para que el líquido fluya por el orificio hasta que se produzca el primer corte en el flujo (tiempo de elución). El tiempo en segundos puede ser transformado a unidades convencionales (centistokes) con ayuda de tablas de conversión. Para una correcta operación, la pintura debe tener un tiempo de elución entre 60-90 segundos.

Se utiliza una Copa Ford n°4 y se realiza la medición a una temperatura de 25 [°C].

## **Curado** <sup>[27]</sup>

La medición del curado se basa en la dificultad o facilidad que presenta la pintura seca para disolverse en un solvente orgánico frotado contra su superficie. Se realiza mojando una muestra de algodón con acetona y restregándolo sobre la superficie pintada. El curado es adecuado si no ocurren cambios en la pintura y se considera inadecuado si la pintura se remueve en su totalidad.

El curado depende en gran medida de la temperatura del horno, el tiempo de exposición y la composición de la pintura.

## **Exposición a intemperie**

Como una forma de complementar los ensayos anteriores, se ponen placas de muestra sobre el techo de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile, ubicado en la comuna de Santiago, con el fin de comparar la evolución de cada una en los aspectos de brillo, tonalidad y limpieza. Estas muestras estuvieron en exposición entre el 29 de Agosto de 2013 y el 28 de Noviembre de 2013.

Este no es un ensayo estandarizado, por lo cual sólo busca realizar un análisis cualitativo mediante la inspección visual de las piezas.

## **3.3. Planificación y Preparación de las Pinturas Fotocatalíticas**

En este apartado se presenta tanto la planificación de los ensayos como el procedimiento de preparación de la pintura.

### **3.3.1. Planificación y variables de estudio**

Se espera que al añadir dióxido de titanio catalítico en la pintura, sucedan cambios tanto en las propiedades de la pintura, como en la actividad catalítica presentada. Por un lado, se quiere estudiar la variación en las propiedades de la pintura como viscosidad, brillo y tonalidad, resistencia a la corrosión y resistencia al envejecimiento por luz UV. Por el otro, se quiere estudiar como las características mismas de la pintura obtenida (tipo de pigmento, cantidad de opacante, naturaleza de la pintura, tipo de catalizador y concentración del mismo), impactarán en la actividad catalítica. Lo anterior se ejemplifica en la Figura 20.

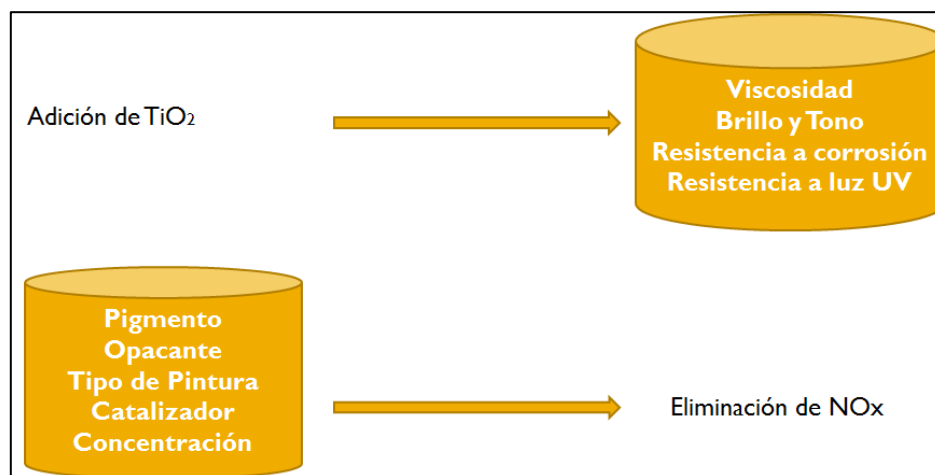


Figura 20. Impactos en características internas y actividad catalítica.

Las pinturas utilizadas corresponden a esmaltes regulares de poliéster de la empresa PPG compuestas principalmente de una mezcla de resinas poliéster/amino, pigmentos, solventes aromáticos 150, nitro etano/tropopano, aditivos de trietilamina y otros aditivos.

La pintura se aplica sobre una placa de aluzinc prepintada con primer multipropósito. El primer multipropósito es una base solvente de uretano, que se usa en sistemas de recubrimiento de mediano y alto desempeño. Con un amplio rango de temperatura de curado (230-250 [°C]) y resistencia al sobrehorneo. Puede ser usado en galvano, aluzinc, acero, acero laminado y aluminio.

Se prepararon distintos revestimientos y/o aplicaciones del catalizador. Cabe destacar que las pinturas son de la industria PPG, a excepción del esmalte al agua que proviene de la industria Tricolor. A continuación se presenta la abreviación utilizada en los resultados para cada revestimiento.

**Blanco 90:** Blanco en base a poliéster, con brillo 90.

**Aluminio 90:** Aluminio en base a poliéster, con brillo 90.

**Negro 90:** Negro en base a poliéster, con brillo 90.

**Blanco 15:** Blanco en base a poliéster, con brillo 15. Opacante: Acematt OK412.

**Aluminio 15:** Aluminio en base a poliéster, con brillo 15. Opacante: Acematt OK412.

**Negro 15:** Negro en base a poliéster, con brillo 15. Opacante: Acematt OK412.

**Blanco Duranar 25:** Blanco tipo Duranar en base a fluoropolímeros. De mayor resistencia a la corrosión, ataques químicos y envejecimiento a la luz UV. Con brillo base 25.

**Tricolor Blanco 90:** Esmalte acrílico al agua de la empresa Tricolor. Con brillo base 90.

**Clear 45:** Barniz protector tipo Duranar. Transparente y con brillo base 45.

**Barniz Incoloro 90:** Barniz protector simple. Transparente y con brillo base 90.

**Catalizador Puro 3 [g]:** Placa de catalizador puro prensada, con área superior de 10 [cm] x 5 [cm], obtenidas a partir de 3 [g] de Evonik, Sachtleben o Cristal Global.

**Catalizador puro 0,3 [g] o 0,03 [g]:** Placa de aluzinc de dimensiones 10[cm] x 5[cm], a la cual se le aplicó una solución en acetona con 0,3 [g] o 0,03 [g] de cada catalizador en forma independiente. Se dejó secar por al menos 24 [h].

**Solución Eficity:** Solución comercial de la empresa Eficity aplicada en una placa prepintada con primer de poliuretano, de dimensiones 10 [cm] x 5 [cm], y dejando secar por al menos 24 [h].

Para estudiar los efectos producidos por la adición de  $\text{TiO}_2$ , se preparan las muestras presentes en la Tabla 7, dónde se detalla además la variable que se quiere comparar.

Tabla 7. Distribución de muestras en los ensayos y variables a estudiar en cada uno.

<b>Ensayo:</b> Viscosidad	
<b>Muestras:</b> Negro 90. 3% Barniz Incoloro 90. 9%	<b>Estudio:</b> Efecto de los distintos catalizadores sobre una pintura con o sin pigmentos.
<b>Ensayo:</b> Textura	
<b>Muestras:</b> Blanco 90-15. 3% Aluminio 90-15. 3% Negro 90-15. 3%	<b>Estudio:</b> Efecto de los distintos catalizadores sobre la textura, en pinturas con distintos pigmentos y opacidades.
<b>Ensayo:</b> Tonalidad y Brillo	
<b>Muestras:</b> Blanco 90 y 15. 3% y 9% Aluminio 90 y 15. 3% Negro 90 y 15. 3% Blanco 15. 9% Blanco Duranar 25. 3% Clear 45 sobre Blanco 15. 3%	<b>Estudio:</b> Efecto del catalizador en el color y opacidad del revestimiento, para pinturas de distinto color y brillo inicial.
<b>Ensayo:</b> Envejecimiento UV	
<b>Muestras:</b> Blanco 90 y 15. 3% Aluminio 90 y 15. 3% Negro 90 y 15. 3% Blanco Duranar 25. 3% Clear 45 sobre Blanco 15. 3% Blanco 15. 9%	<b>Estudio:</b> Efecto del tipo y concentración de catalizador, del pigmento (distintos colores o barniz sin pigmento), de la opacidad y del tipo de pintura (normal o más resistente) en la resistencia a la luz UV.
<b>Ensayo:</b> Corrosión en Niebla Salina	
<b>Muestras:</b> Blanco 90. 3% Aluminio 90. 3% Negro 90. 3% Blanco Duranar 25. 3% Clear 45 sobre Blanco 15. 3%	<b>Estudio:</b> Efecto de distintos catalizadores y diferentes pigmentos en la corrosión presentada. Además, comparación con pintura de mayor resistencia (Duranar 25) y un barniz sin pigmentos.
<b>Ensayo:</b> Muestra en terreno	
<b>Muestras:</b> Blanco 90. 9% Blanco 15. 9%	<b>Estudio:</b> Efecto de los distintos catalizadores y la opacidad de la pintura, en una pintura expuesta a la intemperie en Santiago.
<b>Ensayo:</b> Abatimiento NO	
<b>Muestras:</b> Blanco 90 y 15. 0% Blanco 15. 9%. UV5 y UV16 Blanco 90. 15%. UV5 Tricolor Blanco. 9%. UV16 Barniz Incoloro 90. 9%. UV16 Catalizador puro: 0,03 [g], 0,3 [g] y 3[g] Solución catalítica Eficity	<b>Estudio:</b> Efecto de la concentración y tipo de catalizador, de la opacidad, del tipo de pintura (al agua u orgánica), del pigmento (blanca con pigmento o barniz sin) y del impacto del catalizador sólo en la remoción de NO.

### **3.3.2. Metodología para Preparación y Aplicación de Pinturas**

Gran parte de las pruebas son realizadas en el revestimiento ya aplicado. El procedimiento utilizado para preparar y aplicar las pinturas se presenta a continuación:

1. Pesar un tarro vacío de 1/8 de galón y rotularlo debidamente. Luego, pesar la tapa del mismo tarro y registrar nuevamente.
2. Agregar aproximadamente 200 gramos de la pintura líquida a estudiar.
3. Agregar la cantidad adecuada de catalizador para obtener una pintura con el porcentaje másico de catalizador que se busca (entre 3% y 15%). Opcionalmente, añadir opacante (Acematt OK412) para disminuir el brillo.
4. Agitar durante al menos 20 minutos en el agitador mecánico con hélice del mix de pinturas (ver Anexo B.2) a una potencia nominal de 100, lo que equivale a 2500 [rpm] con una pintura base en su interior.
5. Verter unas cuantas gotas sobre una placa de aluzinc previamente pintada con primer de poliuretano PPG, y esparcir con un rodillo número 32, el cual forma una capa húmeda de espesor 40 [ $\mu\text{m}$ ].
6. Inmediatamente introducir la placa pintada al horno de curado donde tiene que estar 1 minuto a una temperatura aproximada de 360 [ $^{\circ}\text{C}$ ]. Luego de evaporado el solvente, debe quedar una capa seca de espesor 20 [ $\mu\text{m}$ ].
7. Medir y registrar valores de brillo y tonalidad del revestimiento obtenido.

### **3.4. Ensayo de Abatimiento NOx**

Para el desarrollo del ensayo, fue necesario diseñar la adaptación del sistema ISO22.197-1:2007. Para esto, se necesitaron los elementos presentados en Material y Equipos. El procedimiento utilizado se observa en Metodología. Más información de cada equipo e instrumento, se puede encontrar en los anexos B.1 y B.2.

#### **3.3.1. Material y Equipos**

El sistema de medición implementado contempla distintos elementos, los cuales se presentan a continuación.



a. Válvulas, conexiones y tuberías.

Son las encargadas de conectar los distintos elementos y servir como medio de transporte de los gases. Las válvulas son de acero inoxidable y principalmente para conexiones de 1/4", utilizándose también piezas de 1/8". Las tuberías son de acero inoxidable o de teflón, ambas inertes a los óxidos de nitrógeno.

b. Lámpara de luz UV

Se utiliza una lámpara con un tubo de luz UV-A de 15 [W], longitud 18" y 220 [V], con espectro de emisión entre 300 y 400 [nm] de longitud de onda (Máximo en 360 [nm]), marca Phillips. Para su correcta utilización se conecta un ballast electrónico. Alcanza la irradiancia de 10 [W/m<sup>2</sup>] sugerida por el ensayo ISO.

c. Reactor

Se diseñó un reactor de acuerdo a los requerimientos de la ISO donde se pueda poner la muestra en estudio de dimensiones 5 [cm] x 10 [cm]. Es de acero inoxidable y sella mediante la utilización de 6 pernos con la ayuda de O-rings. Los planos de diseño y algunas consideraciones, se presentan en el Anexo B.2.

d. Vidrio

Se utilizó un vidrio estándar de sílice, en desmedro de un vidrio de borosilicato o cuarzo (recomendado por la ISO), porque a pesar de no transmitir en su totalidad la radiación UV-A, se alcanza el nivel necesario de 10 [W/m<sup>2</sup>].

e. Cilindro de He/NO

Se utiliza un cilindro Lynde balanceado con 2500 [ppm] de NO en He. La organización ISO recomienda utilizar cilindros con concentraciones entre 30-100 [ppm] de NO en N<sub>2</sub> ya que a mayores concentraciones, la generación de NO<sub>2</sub> se vuelve prominente.

f. Analizador de Gases: Espectrómetro de Masa

Se utiliza un espectrómetro de masa Omnistar ThermoStar modelo GSD320 capaz de realizar una medición continua y calibrado para la mezcla de gases He, NO, N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>.

g. Controlador Másico

Se utiliza un controlador de flujo másico para NO con una capacidad nominal máxima de 20 [cc/min].

h. Bomba de vacío

Se utiliza una bomba de vacío conectada a una válvula de purga, que permite controlar el aire succionado a la entrada del sistema y alcanzar los flujos necesarios cercanos a 20 [cc/min].

i. Muestra catalítica

Debe tener dimensiones 5 [cm] x 10 [cm]. Antes de ponerla en el reactor se debe irradiar por al menos 5 [h] con 10 [W/m<sup>2</sup>] de luz UV-A para eliminar posibles compuestos que estén sobre su superficie.

La configuración final del sistema se aprecia en la Figura 21, mientras que en el anexo B.2 se pueden encontrar información adicional del reactor y una imagen del mismo.

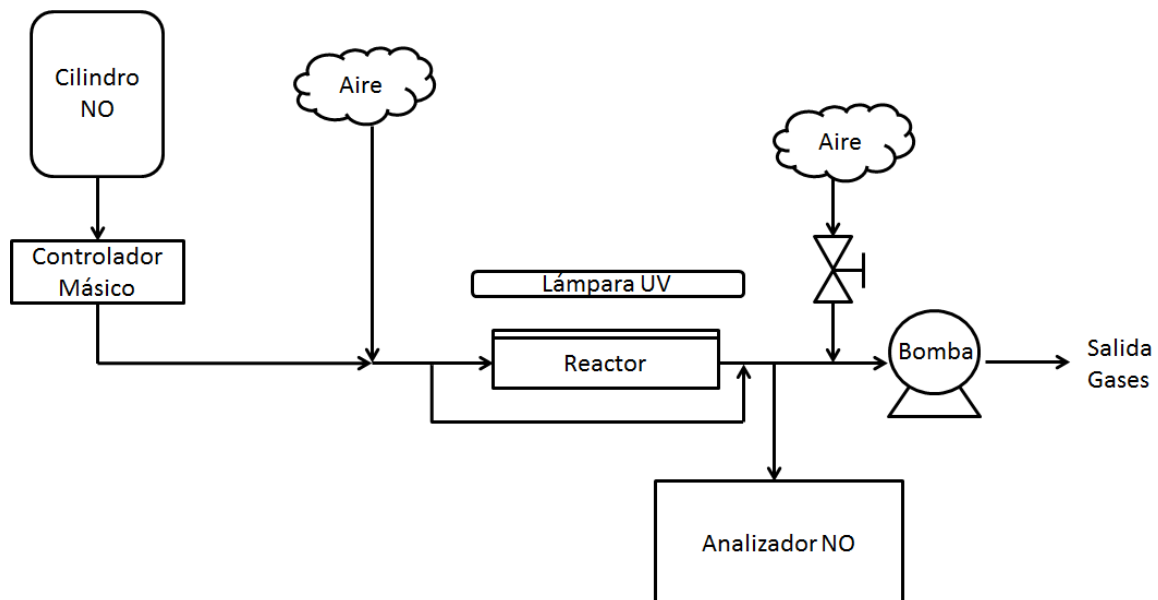


Figura 21. Diagrama del Montaje Utilizado.

### 3.3.2. Metodología para Medición de Remoción de NOx

La medición de NOx se realiza en condiciones estándar (20 [°C] y 1 [atm]). El procedimiento se resume a continuación.

1. Previamente someter la muestra catalítica a luz UV-A por al menos 5 [h] a 20 [W/m<sup>2</sup>] para eliminar posibles compuestos (NO, COVs) que estén sobre su superficie. Esta etapa es conocida como activación UV.
2. Encender el espectrómetro de masa y dejar en rutina de limpieza por al menos 3 [h]. (Procedimiento de uso en Anexo B.3).
3. Poner la muestra catalítica en el centro del reactor.
4. Sellar debidamente el reactor por apretamiento de las 6 tuercas, comprobando que los O-rings estén asegurados adecuadamente.
5. Cubrir la superficie del reactor para bloquear la radiación UV sobre la muestra.
6. Encender bomba de vacío y regular flujo de aire a 20 [cc/min].
7. Ajustar flujo nominal del controlador másico de NO a 80, correspondiente a 16 [cc/min] aprox.
8. Verificar y ajustar el flujo de aire, mediante la válvula, para lograr un flujo aproximado de 6 [cc/min]. Con lo anterior se tiene una proporción aproximada de 70% corriente He/NO y 20% N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, lo que corresponde a 1800 [ppm].
9. Registrar temperatura, humedad ambiente y flujos.
10. Esperar a que sistema alcance estado estacionario.
11. Encender luz UV, descubrir reactor y verificar una radiación UV mayor a 17 [W/m<sub>2</sub>] en el borde del reactor (lo cual asegura 10 [W/m<sub>2</sub>] en el interior según previa calibración).
12. Esperar al menos 30 minutos para observar cambios en la concentración de salida y/o alcanzar nuevo estado estacionario.
13. Apagar luz UV, cubrir reactor y esperar al menos 30 minutos para observar los cambios.
14. Imprimir pantalla y guardar los datos obtenidos por el computador.

La interpretación de las curvas obtenidas se detalla en el anexo B.4.

## Capítulo 4      Resultados

En este capítulo se presentan los principales resultados obtenidos en relación a la adición de dióxido de titanio en la pintura: Caracterización del sistema pintura-catalizador, envejecimiento por luz UV, resistencia a niebla salina, exposición a intemperie y abatimiento de NOx.

### 4.1. Caracterización del Sistema Pintura-Catalizador

Al preparar las diferentes pinturas catalíticas se encontraron características y comportamientos importantes por su impacto en el revestimiento final. Dichas anotaciones se presentan en esta sección.

- **Consideraciones del mezclado y curado**

No es posible realizar la agitación de una mezcla al 20% de catalizador ya que la pintura no alcanza a humectar ni cubrir el dióxido de titanio en polvo. Más aún, la mezcla se adhiere al agitador lo que hace inviable el mezclado. En la Figura 22 se muestra una foto para apreciar lo anterior.

Con un 15% de catalizador sí es posible realizar la agitación y el mezclado de la pintura, pero no se logra un curado satisfactorio ya que la pintura se remueve con el roce o al aplicar algún tipo alcohol.

Al preparar mezclas al 9%, no se exhiben problemas en relación al mezclado y curado.



Figura 22. Inviabilidad del mezclado al preparar pinturas al 20% en peso.

- **Aparición de aglomerados de partículas**

Como se aprecia en la Figura 23, al mezclar el catalizador en la pintura por agitación mecánica (mediante una hélice), se forman aglomerados de partículas que modifican la textura y estética del revestimiento.

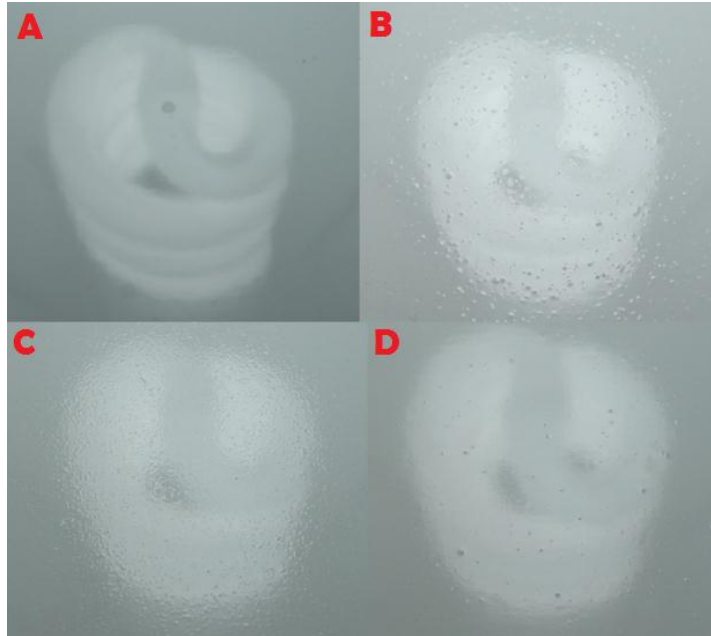


Figura 23. Placas pintadas con pintura blanca de alto brillo y distintos catalizadores. A: Base sin catalizador. B: Cristal. C: Sachtleben. D: Evonik.

Disminuyendo el brillo de la placa, se llega a un punto en el cual se esconden dichos aglomerados, lo cual se muestra en la Figura 24.

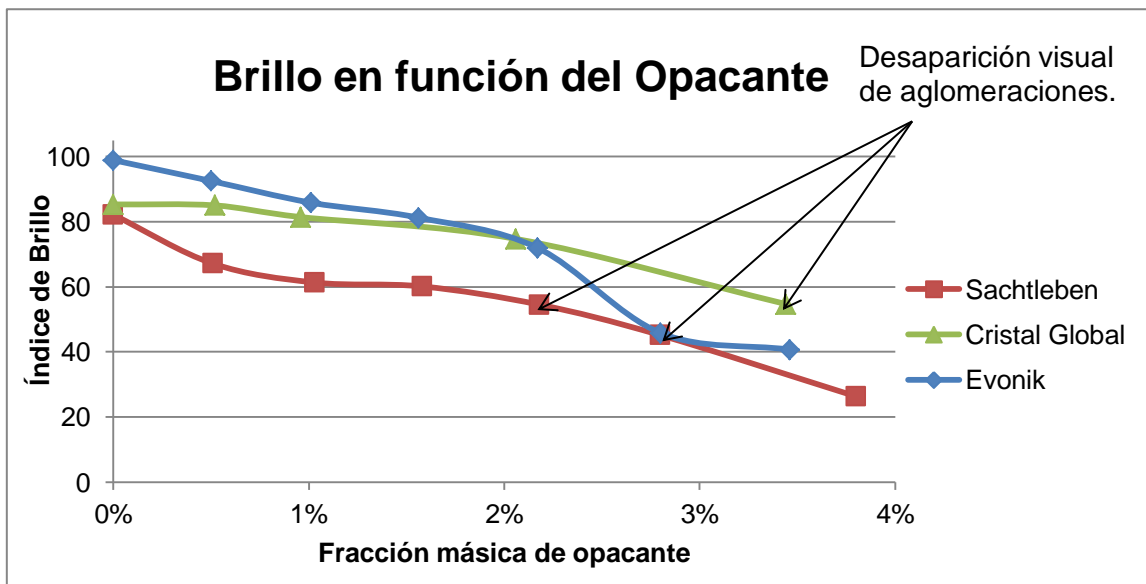


Figura 24. Brillo y desaparición de aglomerados según cantidad de opacante.

- **Aumento de la viscosidad**

Al añadir catalizador u opacante (Acematt OK412) en pintura (al 3% en peso) o barniz (al 9% en peso), aumenta la viscosidad como se aprecia en la Figura 25.

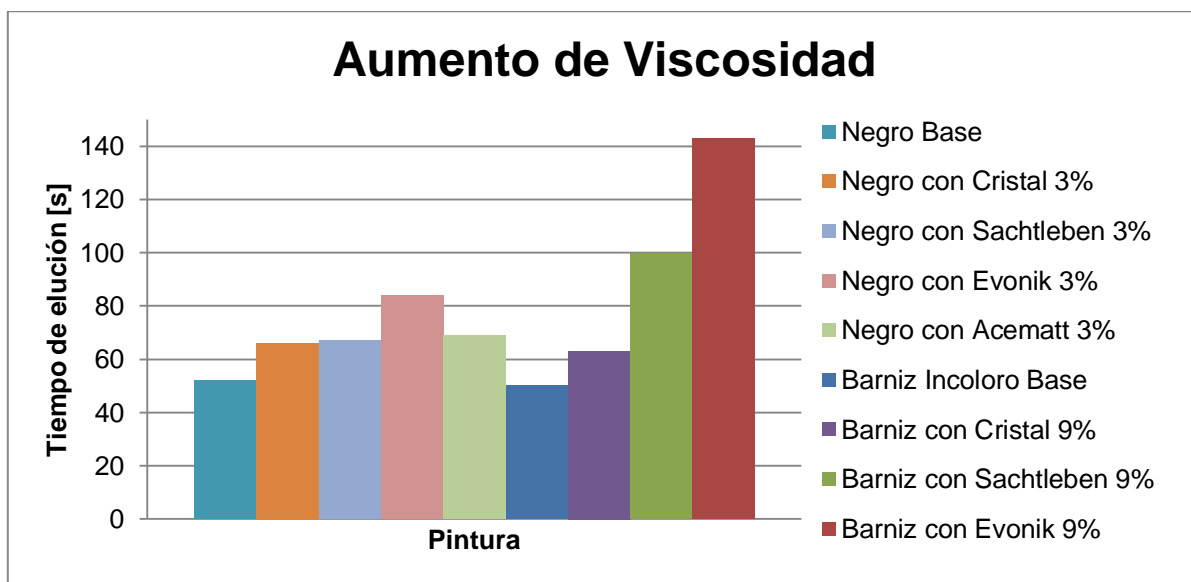


Figura 25. Aumento de Viscosidad producto del catalizador.

- **Disminución brillo y variación de tonalidad**

El color sufre una variación como se aprecia en las figuras a continuación (Figura 26, Figura 27 y Figura 28). En general, al agregar los distintos grados de titanía a la pintura, se produce una disminución del brillo (exceptuando algunos casos de pinturas de muy bajo brillo), lo cual se observa en la Figura 29.

Se recuerda que ' $\Delta L$ ' corresponde a la variación entre blanco (positivo) y negro (negativo), ' $\Delta a$ ' la variación entre rojo (positivo) y verde (negativo), y ' $\Delta b$ ' la variación entre amarillo (positivo) y azul (negativo).

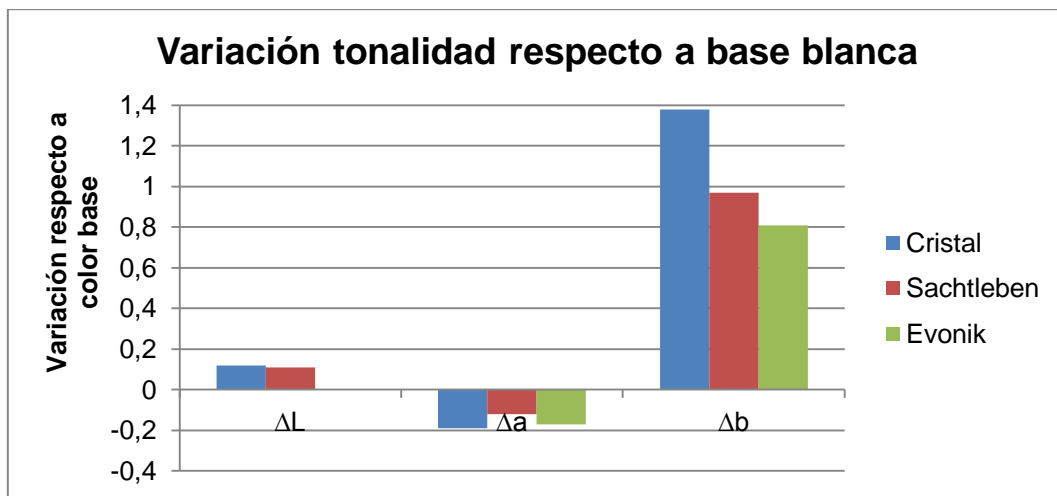


Figura 26. Variación de tonalidad respecto a pintura color blanco.

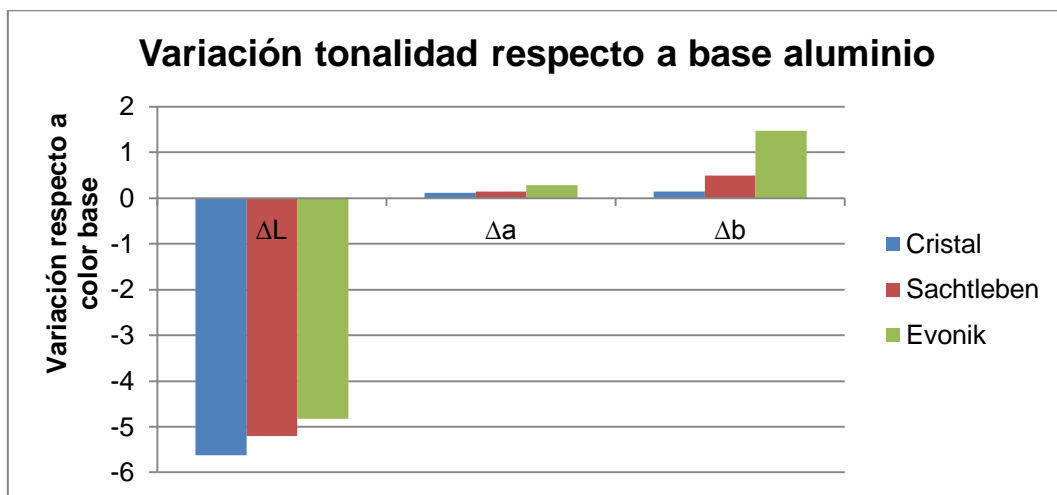


Figura 27. Variación de tonalidad respecto a pintura color aluminio.

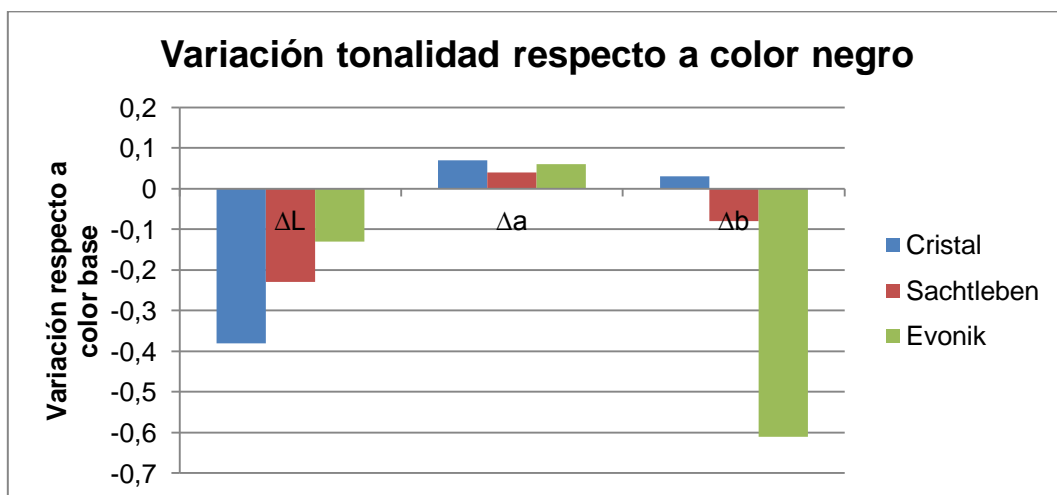


Figura 28. Variación de tonalidad respecto a pintura color negro.

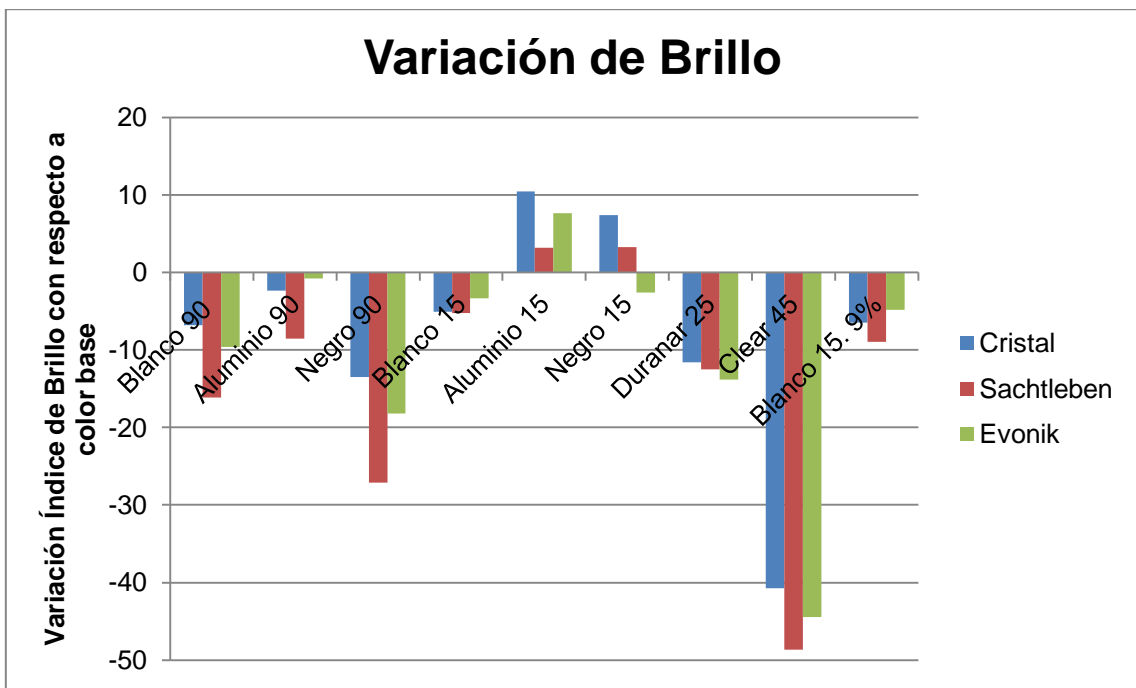


Figura 29. Variación de brillo para distintas pinturas, en función del catalizador.

#### 4.2.1 Envejecimiento por luz UV

Los resultados obtenidos en la prueba de envejecimiento por luz UV se presentan a continuación, donde se puede apreciar cómo evoluciona el brillo a través del tiempo. La pintura base no tiene catalizador, mientras que las demás tienen un 3% en peso de catalizador, a excepción de la Blanco Brillo 15 (9%) que tiene un 9%. Se observa que el brillo disminuye a medida que la muestra tiene un mayor tiempo de exposición.

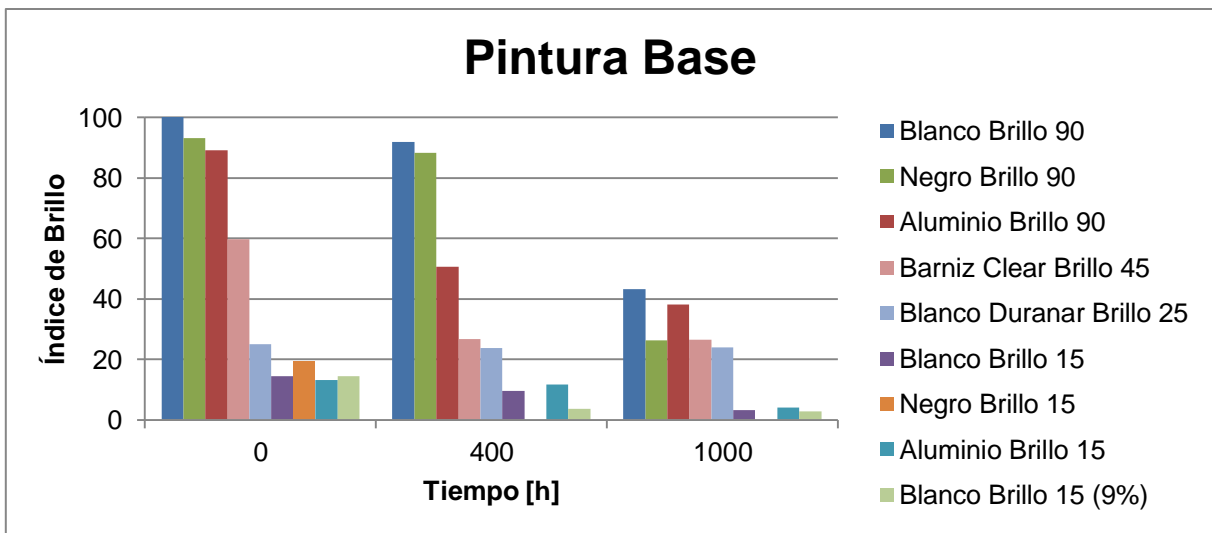


Figura 30. Evolución del brillo bajo exposición a luz UV. Pintura Base sin catalizador.



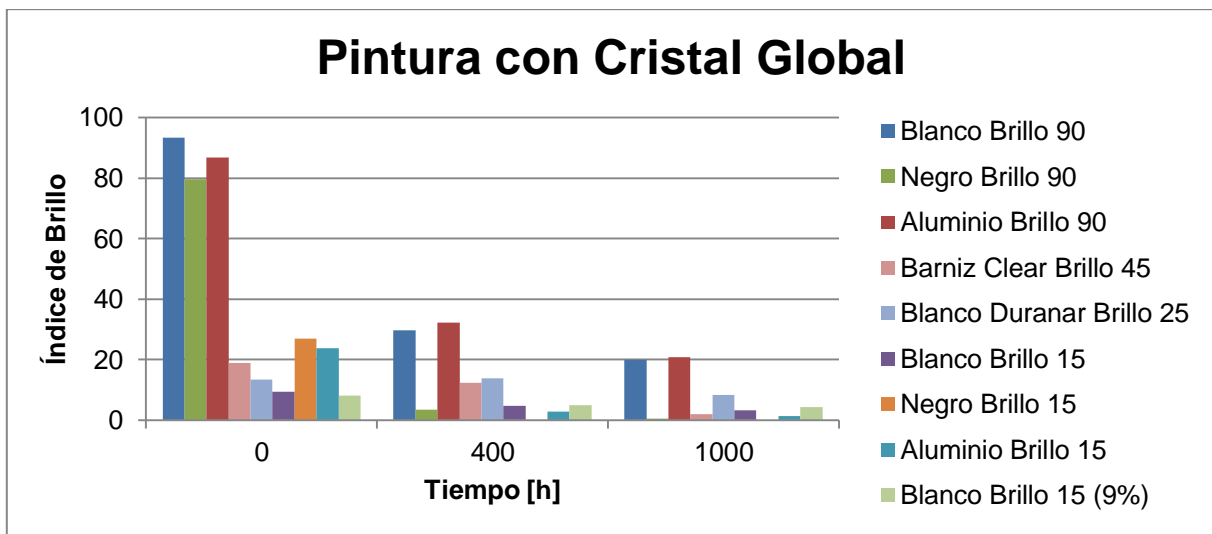


Figura 31. Evolución del brillo bajo exposición a luz UV. Pintura con 3% de Cristal Global..

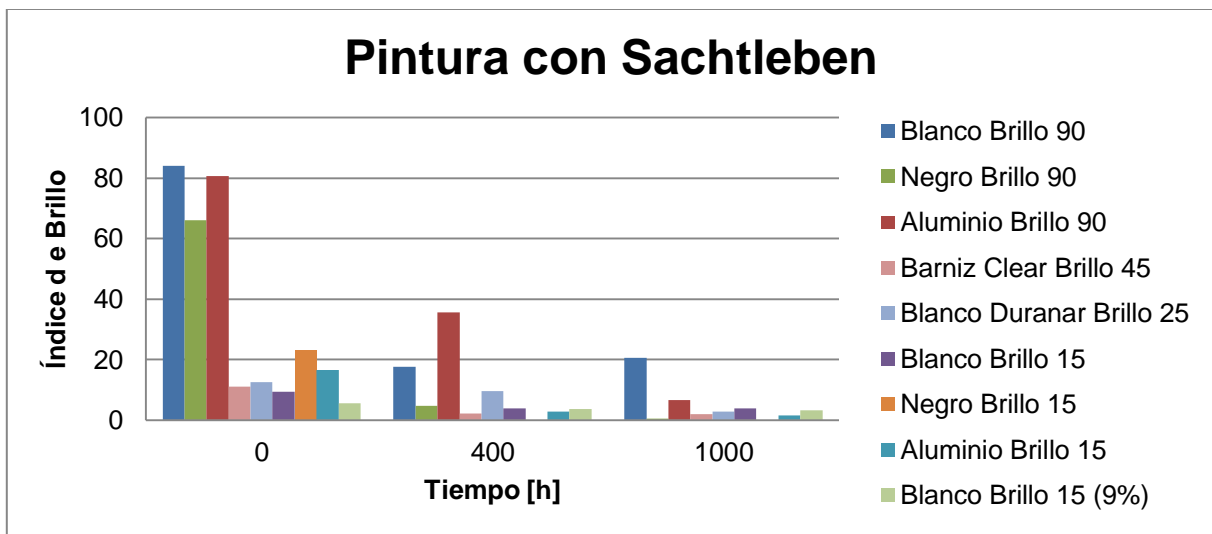


Figura 32. Evolución del brillo bajo exposición a luz UV. Pintura con 3% de Sachtleben.

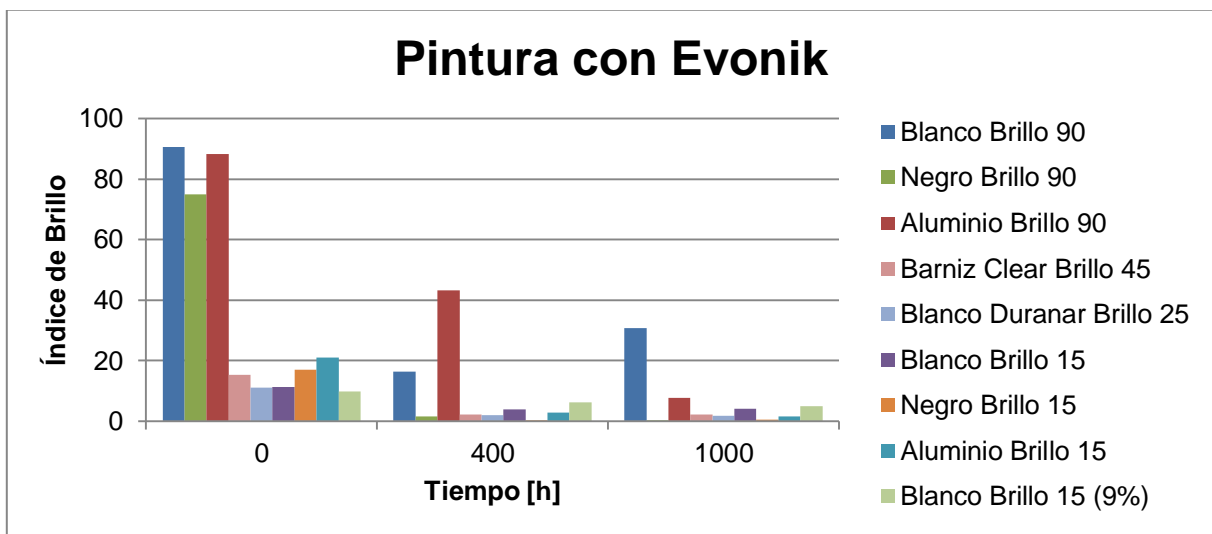


Figura 33. Evolución del brillo bajo exposición a luz UV. Pintura con 3% de Evonik.

## 4.2.2 Corrosión en niebla salina

Este ensayo tiene como principal indicador la inspección visual. A continuación (Figura 34) sólo se presentan los resultados de la pintura blanca de brillo alto, ya que se obtuvieron resultados similares para las demás pinturas: negra, aluminio, blanca duranar y barniz clear. Todas contienen 3% de catalizador.

El único defecto encontrado corresponde a ampollamientos pequeños alrededor de los cortes diagonales en la placa, los cuales no se extendieron más allá de la misma línea. No se encontraron diferencias apreciables entre las placas con pintura base (sin catalizador) y las muestras con Cristal, Evonik o Sachtleben.



Figura 34. Placas después del ensayo de corrosión salina.  
De izquierda a derecha: Pintura base sin catalizador, Cristal, Sachtleben y Evonik. Catalizador al 3% en peso.

## 4.2.3 Exposición a intemperie.

Las muestras estuvieron expuestas a la intemperie durante 3 meses. En las figuras inferiores se aprecian las muestras según la siguiente configuración:

Tabla 8. Posición de las muestras.

Blanco Opaco 15 Base	Blanco Opaco 15 Cristal 9%	Blanco Opaco 15 Evonik 9%	Blanco Opaco 15 Sachtleben 9%
Blanco Nieve 90 Base	Blanco Nieve 90 Cristal 9%	Blanco Nieve 90 Evonik 9%	Blanco Nieve 90 Sachtleben 9%



Figura 35. Muestras antes de ser expuestas a la intemperie. Fecha: 29/08/12

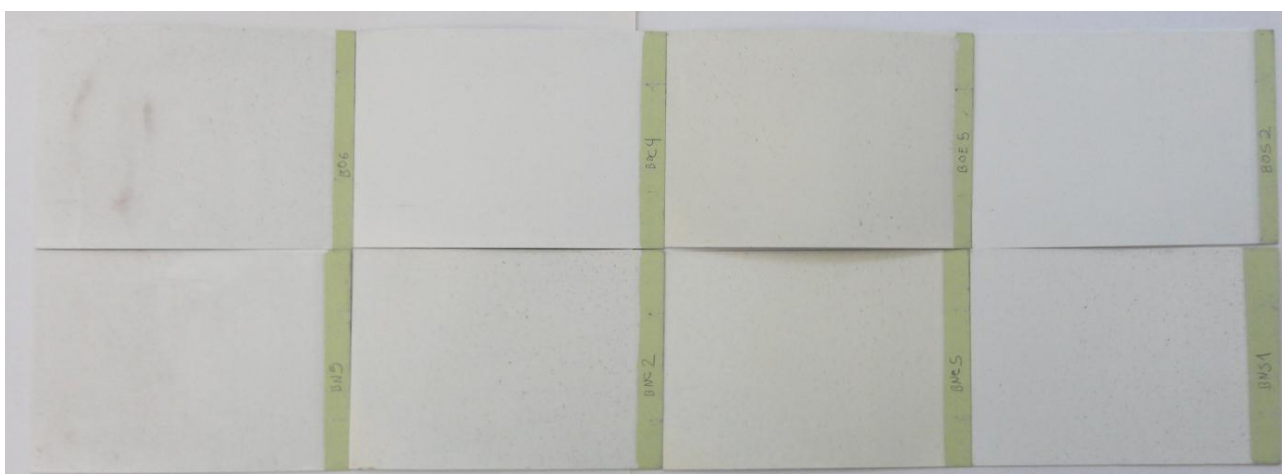


Figura 36. Muestras después de ser expuestas a la intemperie. Fecha: 28/11/12

Si bien todas las muestras tienen suciedad sobre la superficie, se aprecia que hay en menor medida en las placas Blanco Opaco Cristal 9% y Blanco Opaco Sachtleben 9%. En cuanto al color, las muestras que se tornaron más amarillentas son las que usaron el catalizador Evonik: Blanco Opaco Evonik 9% y Blanco Nieve Evonik 9%.

## 4.2. Abatimiento de NO

### 4.2.1 Preliminares

Como se explicó con anterioridad, al entrar en contacto el NO del cilindro con el oxígeno del aire se produce  $\text{NO}_2$ , el cual se fotoliza al encender la luz UV-A formando nuevamente NO (ver ecuaciones Ec.8 y Ec.9). Lo anterior provoca una distorsión en la medición ya que la concentración de NO cambia al entrar en contacto con el aire y

nuevamente al encender la luz, sin considerar aún las variaciones producto de la fotocatalisis con  $\text{TiO}_2$ .

Dado que se quiere estudiar la reacción de eliminación de NO por la acción del catalizador, primero es necesario realizar ensayos sin catalizador para tener una referencia de la línea base de cambio.

En el Anexo B.4 se detalla cómo se interpretan las curvas de NO, en el Anexo C.2 se encuentran las condiciones de operación, mientras que en el Anexo C.3 se encuentran las curvas originales obtenidas por el espectrómetro de masa.

En la Figura 37 se presenta el aumento porcentual de NO debido exclusivamente a la fotólisis (Probando muestras no catalíticas o el reactor vacío). Sobre cada barra se muestra la humedad relativa y temperatura del aire que entra al sistema.

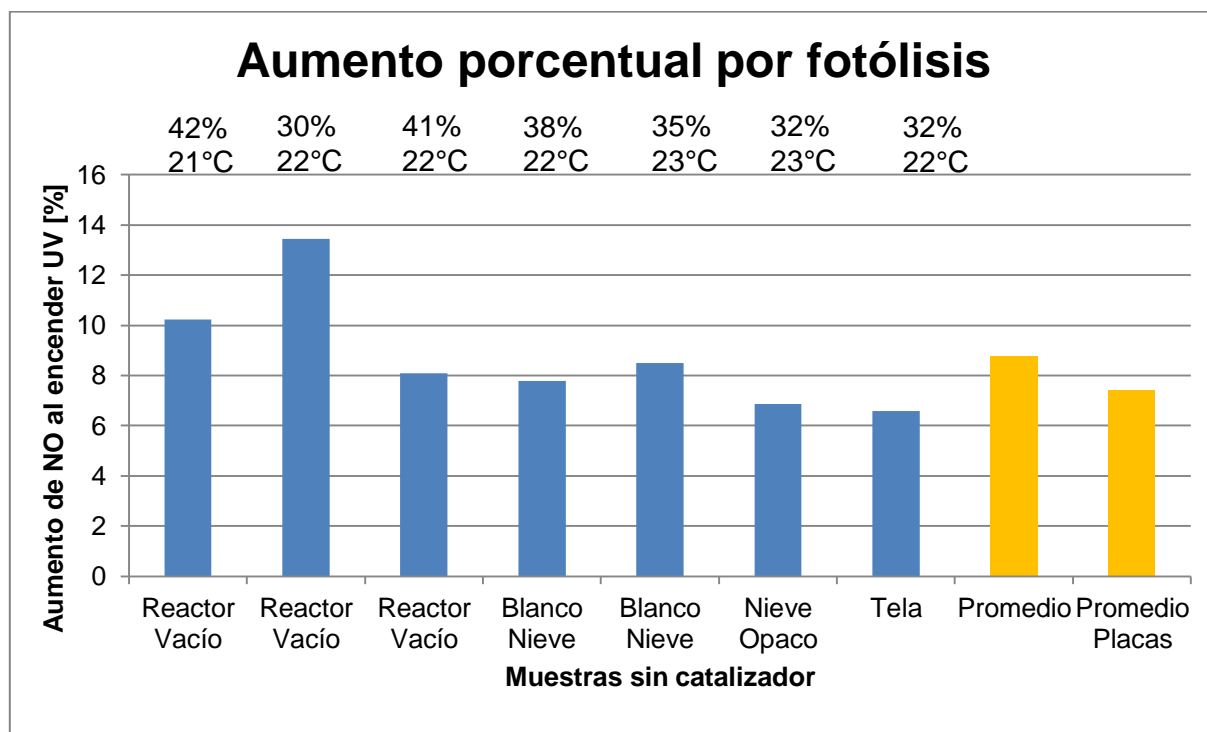


Figura 37. Aumento porcentual de NO, de muestras sin catalizador, para estudiar la fotólisis.

En base a lo anterior, se considera un aumento promedio de 7,4% debido a la fotólisis, por lo cual al interpretar las curvas en presencia de catalizador se restará dicho valor para estudiar el efecto neto de la remoción de NO producto de la fotocatalisis con el dióxido de titanio.

## 4.2.2 Catalizador Puro

En la Figura 38 se presenta el abatimiento neto de NO obtenido por los distintos catalizadores, al ser probados de forma directa en cantidades de 3 [g], 0,3 [g] y 0,03 [g], y para una alimentación de NO alrededor de 870 [ppm] y 1800 [ppm].

Lamentablemente los valores de NO para 3[g] de Cristal y Sachtleben con la alimentación de 870 [ppm] llegaron al valor límite de detección del equipo, por lo cual es de esperar que la concentración final sea menor, haciendo que la variación de NO sea mayor.

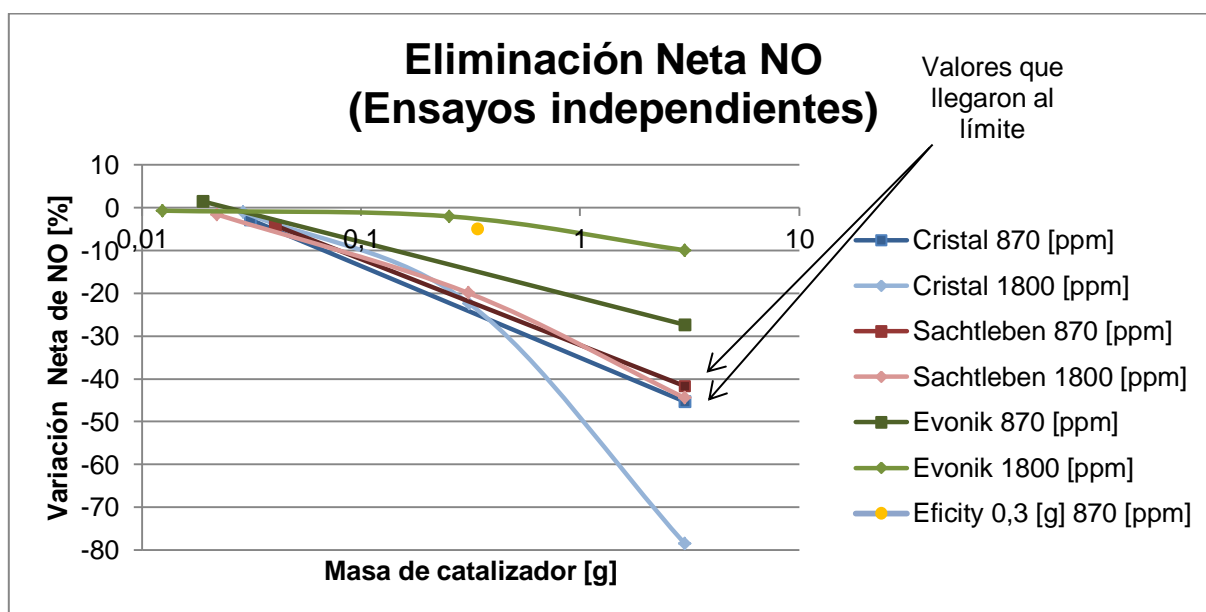


Figura 38. Remoción para distintos catalizadores según masa, tipo y concentración de NO en la alimentación. Ensayos independientes entre sí.

En el ensayo anterior se utilizó catalizador fresco para cada medida, es decir se usó una masa nueva de cada catalizador para cada medición. En la Figura 39, se muestra la remoción de NO para catalizador fresco y reutilizado. El primero se alimentó con 1800 [ppm], siendo utilizado por primera vez, mientras que el segundo se testeó dos veces consecutivas: Primero con una alimentación de 870 [ppm] e inmediatamente después con 1800 [ppm] (siendo la conversión del 2° uso la que se presenta).

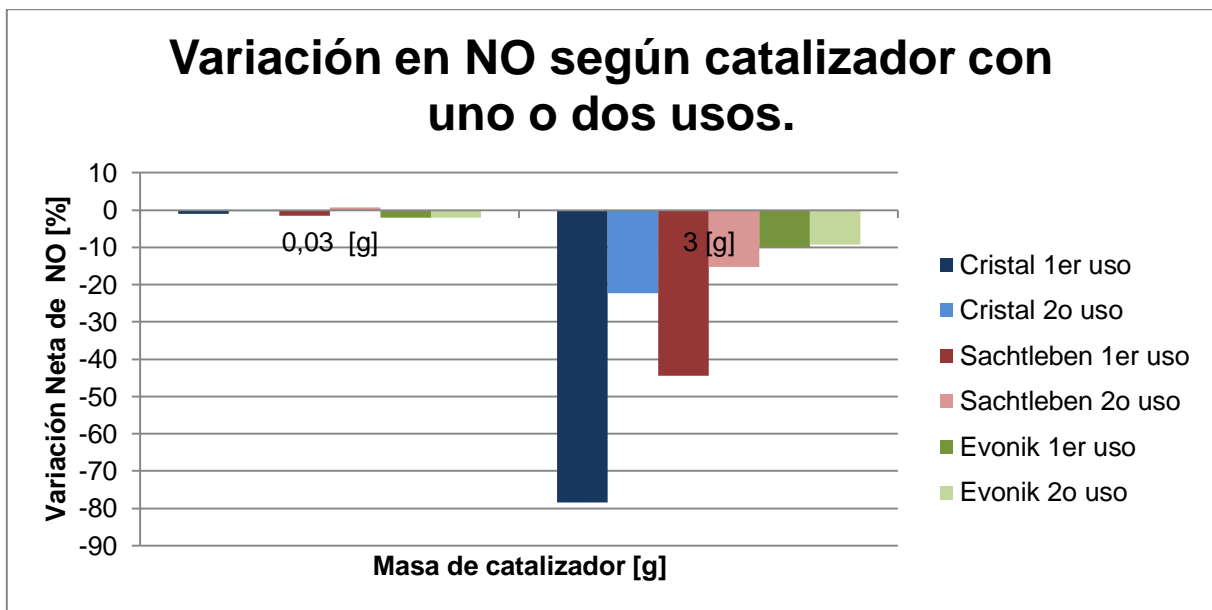


Figura 39. Remoción para distintos catalizadores según masa y número de usos del mismo catalizador. Alimentación de entrada: 1800 [ppm].

#### 4.2.3 Revestimientos Fotocatalíticos

Se prepararon diversas pinturas fotocatalíticas con distintas concentraciones, siendo aplicadas en una placa de aluzinc. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 40, donde en el eje horizontal se muestra la pintura base utilizada, el porcentaje de catalizador añadido y las horas de activación previa con luz UV. La alimentación de entrada para este ensayo fue aproximadamente de 1800 [ppm] de NO.

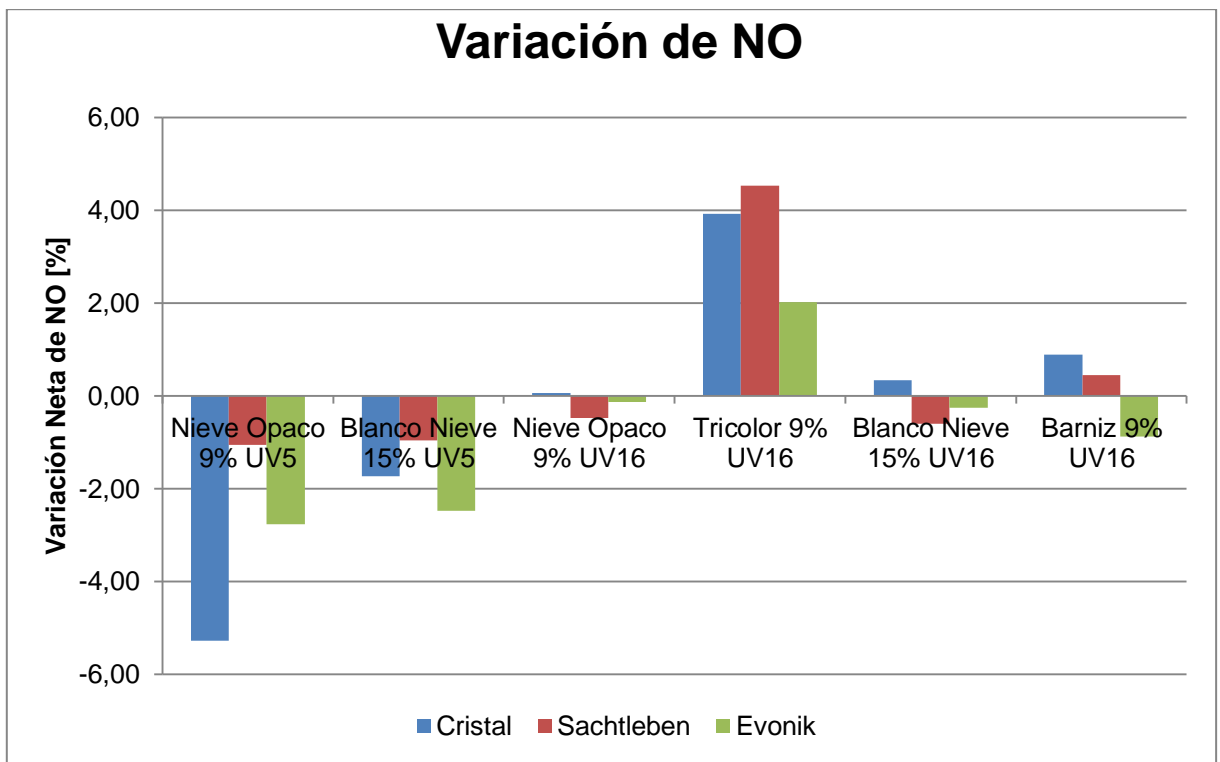


Figura 40. Remoción de NO obtenida por los distintos revestimientos fotocatalíticos.

# Capítulo 5      Discusiones

Para ordenar las discusiones, se fijan 3 líneas principales: desarrollo, caracterización sistema pintura-catalizador y eficiencia de remoción de NO.

## 5.1 Desarrollo: Adquisición de catalizadores y Montaje NO.

En base a lo observado al comunicarse con los distintos proveedores, se aprecia que las empresas extranjeras manejan más y mejor información sobre sus productos que las empresas nacionales. Poseen estudios propios que avalan sus productos e información técnica de respaldo sobre los catalizadores, además de contar a su favor con que en diversas publicaciones científicas estudian sus fotocatalizadores bajo distintas condiciones de operación, acreditando el desempeño de los mismos (resultados que se aprecian en la sección 1.2.5 o el anexo A.3). Por otro lado, se tiene que los canales de comunicación vía internet (mail, formularios) funcionaron de manera más expedita que la de los nacionales.

Otro aspecto a considerar, es que al no existir reservas de titanio en Chile, necesariamente los proveedores chilenos deben importar el dióxido de titanio del exterior, funcionando como otro eslabón en la cadena de distribución lo que repercute en que los precios de los productos sean mayores a la alternativa de comprar directamente el  $TiO_2$  a empresas extranjeras.

A partir de la Tabla 4 se puede calcular la superficie específica de  $TiO_2$  anatasa (forma cristalina catalítica), ponderando la superficie específica de cada uno por el porcentaje de anatasa presente. Realizando lo anterior se obtienen 280 [ $m^2/g$ ] para Evonik, 300 [ $m^2/g$ ] para Sachtleben y 333 [ $m^2/g$ ] para Cristal, y suponiendo que los cristales de anatasa sean similares entre sí, se prevé que los catalizadores con mayor actividad deberían ser Cristal, Sachtleben y Evonik respectivamente.

Con respecto al montaje del ensayo de abatimiento de NO<sub>x</sub>, se discuten varios puntos.

En un principio se tenían dos alternativas para el estudio: Realizar un estudio robusto de mayor inversión y trabajar con condiciones similares a los ensayos estándares (1 [ppm] NO, aire sintético, humedad y temperatura controlada, analizador quimiluminiscente) o realizar un estudio preliminar de menor inversión aprovechando los equipos e implementos presentes en el Laboratorio de Catálisis de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemática pero con condiciones un tanto más alejadas del estándar (500-2500 [ppm] NO, aire, humedad y temperatura ambiente, espectrómetro de masa).



Se adoptó la segunda opción ya que si bien conlleva un proceso más largo (primero estudio preliminar y luego estudio robusto), se cree necesario realizar en primera instancia un estudio de bajo costo para confirmar la presencia de actividad catalítica y de forma paralela evaluar los resultados del impacto del catalizador en la pintura, lo cual sirve como un primer filtro que permite disminuir el riesgo de la siguiente etapa en la cual se realizará una inversión mayor.

Para realizar el ensayo acorde al estándar ISO 22.197-1:2007, considerando los implementos faltantes (sección 1.2.3.1) y los valores de éstos (Tabla 12), se necesitaría invertir adicionalmente en un analizador quimioluminiscente de NO<sub>x</sub> (\$7.610.000-\$10.655.000), un cilindro de NO de baja concentración (\$400.000), un generador de aire puro (\$4.441.000), posiblemente una botella dreschel y piezas de vidrio para mantener humedad, un controlador de flujo másico para la línea de aire (\$2.000.000), entre otros implementos menores. Lo anterior sumaría una inversión por sobre los \$15.000.000, en la cual se debe considerar además que cada equipo tiene un tiempo de entrega y puesta en marcha que puede bordear varios meses.

En relación a la operación del sistema, es necesario mencionar la dificultad de mantener condiciones similares para las diferentes mediciones. Al alimentar aire del ambiente, la temperatura y humedad vienen dados por las condiciones del momento, en general, durante la mañana se tuvo una temperatura menor y una humedad mayor a la registrada durante la tarde. Además, al realizar mediciones en el período Agosto - Octubre, se aprecia una fluctuación en las mismas variables. Por otro lado, las concentraciones de NO, O<sub>2</sub>, He y N<sub>2</sub> vienen dados por los flujos que se alimentan al reactor. Si bien el flujo de NO/He se mantiene constante por ser administrado por un controlador másico, el flujo de aire viene dado por la succión de una bomba al final de la línea (Figura 21), la cual varía entre distintas mediciones o más aún, en la misma medición, debido al calentamiento de las gomas protectoras o de la correa de distribución producto de la fricción, lo que ocasiona una pérdida en la potencia transmitida a la succión. Producto de lo anterior, se obtiene que la concentración en las curvas de NO (Anexo C.3) esté en constante aumento en el transcurso del ensayo, o que no se haya podido alcanzar la misma concentración en la alimentación inicial de entrada.

## **5.2 Caracterización Sistema Pintura/Catalizador**

Al agregar y agitar las nanopartículas en la pintura, se obtiene una suspensión en la cual se identifica un aumento de la viscosidad (Figura 25). Al deformarse, el fluido transmite el esfuerzo de corte a las partículas, las cuales se desplazan produciendo colisiones y reorientaciones entre ellas, lo que termina disipando la energía mecánica. En la Figura 25 se aprecia un aumento de la viscosidad tanto para la pintura negra

como para el barniz incoloro siendo mayor para Evonik, luego Sachtleben y finalmente Cristal. Lo anterior se debe a que la densidad aparente es menor para la primera y mayor para las siguientes, entonces al contar con un mayor número de partículas (más volumen) se tiene un mayor número de colisiones entre ellas. Coincidentemente, se observa que al agregar un mayor número de partículas (mayor concentración del catalizador), la viscosidad aumenta aún más. No obstante, lo anterior no es un problema ya que la viscosidad se puede disminuir añadiendo diluyente a la pintura, como se realiza actualmente en la preparación de las pinturas que llevan opacante (se aprecia que para concentraciones de 3% de opacante o  $\text{TiO}_2$ , las viscosidades son similares).

En la Figura 23 se distinguen aglomerados sobre la superficie del revestimiento. Lo anterior indica que la agitación mecánica mediante hélice es deficiente ya que al tener las partículas un tamaño nanométrico, no debiesen percibirse visualmente. Esto evidencia la existencia de aglomerados de partículas que no se fraccionaron debido al esfuerzo de corte de la agitación. Una implicancia de lo anterior, es que disminuye la superficie catalítica y por ende baja la conversión que se puede alcanzar en la remoción de NO. Existen diferentes alternativas para mejorar la dispersión como aumentar la velocidad de agitación de la pintura, agitar previamente las partículas en seco, añadir agentes dispersantes, entre otros. Complementando, la mezcla del catalizador puede ser más efectiva en la fase de elaboración de la pintura donde existen más etapas de dispersión como tanques de premezcla, diversas etapas de mezcla, molinos y en caso que persistan algunos aglomerados, filtros para eliminar las partículas más grandes.

En la Figura 24 se muestra cómo disminuyendo el brillo se pueden esconder los grumos. Lo anterior se debe a que al tener una mayor opacidad, la luz se refleja en menor medida, con lo cual los defectos se tornan menos perceptibles al ojo humano. Sin embargo, cabe destacar que las aglomeraciones aún deben estar presentes por lo cual siguen siendo un problema del punto de vista de la catálisis.

Se encontraron además los límites máximos de adición de catalizador en la pintura. Como se aprecia en la Figura 22, para los distintos catalizadores, al añadir en peso un 20% de  $\text{TiO}_2$ , se forma una pulpa altamente viscosa incapaz de mezclarse, en la cual aún existen partículas sólidas secas que no pudieron ser cubiertas por el ligante resinoso. Lo anterior ocurre simplemente porque la resina no es capaz de humectar y cubrir todo el sólido. Con un 15% de catalizador sí se pudo agitar la suspensión, pero no se pudo aplicar de forma uniforme sobre la placa por lo que se necesitó diluyente en una dosis mayor a la aplicada comúnmente. Se detectó sin embargo, que en las pinturas al 15% no se logra un curado adecuado ya que al frotar algún tipo de alcohol sobre el revestimiento, éste se remueve. Al preparar pinturas al 9%, se obtuvo revestimientos fácilmente aplicables y con curados estables resistentes al ataque de alcoholes. En este análisis es importante considerar el CPVC ('Critical Pigment Volume

Concentration' o 'Concentración Crítica de Pigmento en Volumen'), el cual se define como la razón entre las partículas sólidas (Pigmentos, extendedores) y el total de partículas (Resina, pigmentos, extendedores y componentes no volátiles). Si se sobrepasa el CPVC, las características de la pintura cambian drásticamente, no existiendo suficiente resina para cubrir las partículas de pigmento, con lo cual quedan agujeros de aire que empeoran la calidad y adherencia. Para agregar una mayor cantidad de catalizador, se debiese remover una cantidad similar de otros sólidos, como el  $\text{TiO}_2$  pigmentario (rutilo) o agregar una mayor cantidad de resina.

El brillo y la tonalidad se modifican al añadir el catalizador. En la pintura blanca (Figura 26) se varía a una mayor luminosidad blanca y tonos más verdes y amarillos; en la pintura aluminio (Figura 27) se varía a mayor luminosidad negra y tonos más rojos y amarillos; en la pintura negra (Figura 28) se varía a mayor luminosidad negra y tonos más rojos y azules. Como se aprecia, no existe un comportamiento claro si no que el impacto en el color dependerá del tono inicial, por lo cual se recomienda realizar la prueba con una mayor gama de colores y registrar estos valores si fueran necesarios. Con respecto al brillo, se observa en la Figura 29 que en general éste disminuye a excepción de los casos de aluminio y negro opacos con brillo inicial 15. Esta diferencia puede ser producto del brillo natural de la titania, que se espera en el rango 15-90 ya que se aprecia que el catalizador disminuye el brillo de revestimientos de alto brillo y que lo aumenta en revestimientos de bajo brillo. Comparando los distintos grados de titania, se aprecia que el que produce una mayor opacidad es mayormente Sachtleben.

Los resultados del envejecimiento por luz UV (Figura 30-Figura 33 y Anexo C.3), demuestran que todas las pinturas sufren una disminución apreciable en el brillo a excepción de la pintura duranar que muestra una mejor resistencia. En las pinturas con brillo inicial 90, el estado final presenta una mayor diferencia entre los casos con o sin catalizador, siendo Sachtleben el que alcanza un menor brillo. En las pinturas con brillo inicial 15, tanto las pinturas base como las catalíticas alcanzan valores muy similares. Cabe destacar que en ambos casos, las pinturas negras llegan al límite mínimo en la escala de brillo (0). Se piensa que gran parte de la resina polimérica se degrada con la luz UV, quedando intactos los pigmentos, por lo cual el valor final del brillo corresponde al brillo natural del pigmento. Consecuente con lo anterior, la pintura negra llega a valores ínfimos en el brillo, probablemente por la naturaleza opaca del pigmento y extendedor (Negro de humo), y por el otro lado, la pintura blanca 15 al 9% llega a valores mayores con catalizador que sin catalizador, posiblemente porque al agregar un 9% adicional de dióxido de titanio, el alto brillo intrínseco de los pigmentos se pondera en una mayor cantidad.

En la literatura consultada no se recomienda preparar pinturas fotocatalíticas en base a solvente orgánico ya que los agentes oxidantes producidos en la catálisis pueden oxidar y degradar los compuestos orgánicos. Puede estar sucediendo que los poliésteres de la

resina estén siendo degradados en la cámara UV y como consecuencia, el brillo cambie más notoriamente en las pinturas catalíticas que en las pinturas bases. A largo plazo, lo anterior puede converger a la pérdida de otras características importantes de la pintura (adherencia, elasticidad, permeabilidad, etc) lo cual sería un problema serio a considerar.

Los resultados de la corrosión en niebla salina (Figura 34) para la distintas pinturas tanto con o sin catalizador, no presentan mayores diferencias entre sí. Sólo se detectan ampollamientos leves alrededor de los cortes diagonales en cada placa, los cuales no se extendieron al resto de la misma. No es posible aclarar si el revestimiento mantiene en plenitud sus características impermeables o si al añadirle partículas se vuelve en parte permeable. Para verificar lo anterior, se podría realizar otro ensayo sin la capa *primer* para realizar una comparación objetiva entre los dos casos. Al existir aglomerados de partículas, se puede prever que queden poros entre ellos y por lo mismo, se pierda parte de la impermeabilidad de la capa. Ahora bien, en general sí se aplica *primer* protector por lo cual lo anterior no sería un problema considerable.

En la Figura 35 y Figura 36, se pueden apreciar los cambios en las muestras luego de 3 meses de exposición a la intemperie. Como se describe en la misma sección, si bien todas las muestras tienen suciedad sobre su superficie, las muestras Blanco Opaco Cristal 9% y Blanco Opaco Sachtleben 9% se mantienen levemente más limpias. En cuanto al color, las muestras que se tornaron más amarillentas son las que usaron el catalizador Evonik: Blanco Opaco Evonik 9% y Blanco Nieve Evonik 9%. Si bien se puede pensar que las muestras Cristal 9% y Sachtleben 9% se mantuvieron más limpias por efecto del catalizador, los resultados no son concluyentes por sí solos y es necesario complementarlos con los ensayos de abatimiento de NOx los cuales se discutirán más adelante. La aparición de la tonalidad amarilla en Evonik podría deberse a la degradación de la resina, como consecuencia de tener una concentración de pigmentos en volumen cercana al valor crítico (recordar que Evonik posee la menor densidad aparente) o como consecuencia de la oxidación de la resina producto de la fotocatalisis.

### **5.3 Abatimiento de NO**

Como se aprecia en la Figura 37, el aumento porcentual de NO debido a la fotólisis del NO<sub>2</sub>, varía para los distintos casos, moviéndose en un rango entre 6,6% a 13,4%. Se nota un incremento mayor en los casos del reactor vacío, en comparación con los casos en los cuales se pone una placa. Se atribuye lo anterior a que el acero del reactor refleja mejor la luz UV que las placas generando una intensidad de luz aparente mayor; y por ende la fotólisis, que depende del paquete de fotones (Ec.9), es más efectiva. Dado lo anterior, el aumento promedio de la fotólisis, valor que se restará más adelante

de los ensayos con catalizador, se establece como el aumento promedio a partir exclusivamente de las placas y no del reactor vacío, lo que equivale a un 7,4%.

Además del reflejo del metal, las diferencias en lo obtenido se pueden atribuir a que se usaron distintas condiciones de operación en cada medición, existiendo diferencias en la temperatura, humedad relativa y concentración en la alimentación de los flujos, por lo cual se identifica como una fuente de error con un valor que puede llegar hasta 6% (aumento Reactor Vacío: 13,4% vs Promedio Placas: 7,4%).

En los ensayos posteriores sí están presentes los catalizadores, por lo que actúan en conjunto el fenómeno de fotólisis (que aumenta el NO) y el fenómeno de fotocatalisis (que disminuye el NO), volviéndose más complejo el análisis. Como se explicó anteriormente, la variación de NO obtenida se normaliza restando el aumento de 7,4%, para comparar por el efecto neto de la fotocatalisis.

Del ensayo de abatimiento realizado a los catalizadores en polvo, se obtienen varios resultados interesantes.

En la Figura 38 se aprecia que los catalizadores efectivamente son capaces de remover el NO presente en el aire. Se observa que al aumentar la cantidad de catalizador, aumenta la eficacia de remoción: en cantidades cercanas a 0,03 [g] la remoción alcanza valores menores a 3-5%; en cantidades cercanas a 0,3 [g] está alrededor de 20% (a excepción de Evonik que alcanza menos de 5%); y en cantidades cercanas a los 3 [g] se alcanzan conversiones de hasta un 80% (siendo el mínimo Evonik con un 10%).

A la vez, para las distintas concentraciones de NO y masas de catalizador, se observa que el de mejor desempeño es Cristal, luego Sachtleben y finalmente Evonik. Cuando se aplica la solución Eficity y se evaporan los solventes, se depositan sobre la superficie alrededor de 0,3 [g], por lo cual si se evalúa el desempeño en ese punto, se tendría de mejor a peor: Cristal (22%), Sachtleben (20%), Eficity (4,5%) y Evonik (0,7%).

Los resultados obtenidos al alimentar con distinta concentración de NO (Figura 38), muestran que la conversión obtenida es mayor para menores concentraciones de NO en la entrada, lo que concuerda con lo encontrado en la literatura (Figura 17, para un mortero de concreto catalítico). Lo anterior se aprecia al comparar las conversiones: para 0,03 [g] se logran en Cristal un 2,77% y 0,36%; y en Sachtleben un 4,14% y - 0,77%; para 870 [ppm] y 1800 [ppm] respectivamente; en 0,3 [g] de Eficity se logran respectivamente 4,86% y 4,49%. En 3 [g] no se pueden comparar los valores obtenidos por Cristal ni por Sachtleben a 870 [ppm] y 1800 [ppm] ya que las concentraciones de NO alcanzadas cuando la alimentación es de 870 [ppm] están en el valor límite de detección del equipo (en las condiciones utilizadas), razón por la cual estos datos no son fiables ya que pudieron haber sido menores. En el caso de Evonik es claro que la

remoción es mejor para 870 [ppm] en comparación a 1800 [ppm], obteniéndose una disminución de 27,4% versus 9,31%, respectivamente.

El efecto de la saturación en los catalizadores se aprecia en la Figura 39. Se observa que la remoción de NO disminuye significativamente cuando el catalizador es testeado por segunda vez, lo que se atribuye a que el producto formado ( $\text{HNO}_3$ ) queda adsorbido sobre los sitios activos, disminuyendo la superficie sobre la cual puede adsorberse y reaccionar el NO. En este caso, después que el catalizador haya estado alrededor de 120 minutos en contacto con NO, de los cuales 30 minutos fueron de reacción (luz UV encendida) con una alimentación de 870 [ppm], la conversión disminuye aproximadamente en un 60% para Cristal, 30% para Sachtleben y un 1% para Evonik.

Si bien la conversión tiene un cambio brusco, cabe recordar que se está trabajando con una concentración de entrada muy superior a las condiciones ambiente (20-350 [ppb] como se aprecia en el anexo A.1 o 1 [ppm] del estándar ISO), por lo que en otras condiciones la saturación debiese ser mucho más lenta y la conversión no caer tan abruptamente luego de uno o más usos.

La remoción obtenida por los distintos revestimientos catalíticos (Figura 40) presenta resultados diferentes a los esperados inicialmente. Se esperaba que la conversión fuera mayor en los revestimientos con mayor porcentaje en peso de catalizador (15% vs 9%) ya que existen más sitios activos; que fuera mayor cuando la activación previa con luz UV-A fuera más extensa (16 [h] vs 5 [h]) ya que así se eliminan previamente los óxidos de nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles presentes en la superficie con lo cual se puede captar mayor NO del ambiente; y que la conversión fuera mayor en la pintura al agua (esmalte acrílico Tricolor) ya que en ese caso el catalizador sólo podría reaccionar con el NO presente en el aire mientras que en las pinturas en base a poliéster el catalizador también puede reaccionar con el mismo ligante orgánico compitiendo con la reacción que remueve el NO. Finalmente, se esperaba que en todas las configuraciones la remoción fuese mayor en Cristal, luego en Sachtleben y en último lugar Evonik, ya que es lo que se aprecia en el catalizador en polvo. Lamentablemente, no se aprecia una tendencia clara en los resultados en ninguno de estos puntos.

Es complejo establecer un análisis claro ya que existen muchas variables conjuntas, pero la postura principal que se defiende, es que la remoción de NO producto de la fotocatalisis de  $\text{TiO}_2$  es muy baja en comparación al aumento producto de la fotólisis del  $\text{NO}_2$ , por lo tanto lo que se aprecia en los gráficos es principalmente la variación del error de la fotólisis respecto a su promedio, error asociado que alcanza un  $\pm 6\%$  como se mencionó anteriormente para los distintos casos en los cuales se prueba la fotólisis.

El fundamento para afirmar que la remoción de NO por fotocatalisis en los revestimientos es despreciable, radica principalmente en que como se indica en el

anexo C.1, sobre la placa hay presente una masa aproximada de 0,03 [g] y como se aprecia en la Figura 38, en dicha cantidad en estado puro, el catalizador apenas remueve menos de un 3-5%. Sumado a lo anterior, como se observa en el anexo A.3 (tercer estudio) los componentes de la pintura pueden disminuir aún más la conversión. Más aún, si la pintura PPG utilizada tiene más de un 15% de ligante (A.3, tercer estudio) es probable que la conversión esté totalmente inhibida y los resultados sean una simple reproducción de la fotólisis.

No obstante, se destaca que la conversión obtenida en los revestimientos no se puede generalizar. Bajo las condiciones de operación del presente estudio que tiene una alta concentración de NO (870 - 1800 [ppm]) la conversión es despreciable, pero ésta puede cambiar y ser sustancial al trabajar con concentraciones más bajas (0 - 1 [ppm]) ya que efectivamente la literatura (Anexo A.4, cuarto estudio) y los resultados obtenidos para distintas concentraciones, indican que la remoción es mayor con menores concentraciones. A modo de ejemplo, puede estar sucediendo que se estén eliminando 0,5 [ppm] y que en las condiciones actuales no se detecte, pero que en una alimentación de 1 [ppm], equivaldrían a un 50% de remoción.

A modo de discusión final, mediante la observación de los resultados obtenidos y de lo mostrado por diferentes publicaciones (Anexo A.3), se concluye que la conversión se influencia fuertemente por las condiciones de operación del ensayo y por los componentes de la pintura.

Cabe señalar que variables importantes como el nivel de dispersión del catalizador en la matriz polimérica, los componentes de la pintura (concentración de pigmentos y extendedores), la naturaleza y concentración de la resina utilizada, el solvente utilizado (agua u orgánico), entre otras, sólo son controlables al momento de elaborar la pintura, lo cual dificulta la preparación de una pintura fotocatalítica luego de la etapa de producción de la misma. En otras palabras, preparar un revestimiento fotocatalítico mediante la adición del agente catalítico en la pintura ya elaborada (de composición exacta desconocida), pudiéndose controlar una cantidad mínima de variables (como la potencia de la agitación mecánico y la concentración de opacante y de catalizador), se vuelve un proceso complejo y de múltiples incógnitas. Ante esto, se recomienda la preparación en la fase previa para poder estudiar el efecto de los componentes de forma independiente y gradual.

Ahora bien, con este estudio preliminar se confirma que sí existe actividad catalítica y que ésta aumenta con menores concentraciones de NO, por lo cual se recomienda realizar un nuevo ensayo con el equipamiento necesario para evaluar el verdadero desempeño de los revestimientos en las condiciones presentes en el ambiente de muy baja concentración.

Para la realización de las nuevas pruebas existen diferentes alternativas: realizar la inversión en los equipos e implementos (en asociación con algún ente o por inversión directa), enviar las muestras catalíticas a algún laboratorio u organismo que realice este tipo de mediciones (contratación de un servicio) o establecer una relación con alguna universidad que cuente con el equipamiento necesario (según una investigación preliminar, a nivel nacional la Universidad de Concepción es la única institución con un analizador de NOx con un límite de detección de 50 [ppm], mientras que a nivel internacional existen múltiples equipos de trabajo en este tema en Europa, Estados Unidos y Asia).

La decisión final en relación al rumbo que seguirá el proyecto dependerá de los intereses, políticas y evaluaciones de la empresa, pero se espera que el presente estudio aporte a la elección de una decisión más informada, certera y conveniente tanto para la misma como para el medioambiente y las personas.



## Capítulo 6 Conclusiones y Recomendaciones

Se desarrollaron y evaluaron una serie de revestimientos fotocatalíticos según la eficiencia de remoción de NO y diferentes características relevantes de las pinturas. Para lo anterior, se adquirieron diversos grados de titanio de las empresas Cristal Global (Cristal Active PC500), Sachtleben (Hombikat UU100), Evonik (Aeroxide TiO<sub>2</sub> P25) y Eficity (Solución Nano-TiO<sub>2</sub>), y se implementó un sistema de medición adaptado del ensayo estándar para fotocatalizadores, la ISO 22.197-1:2007.

Del estudio realizado se concluye que la adición de TiO<sub>2</sub> en las pinturas produce cambios en algunas sus características: aumenta la viscosidad, genera aglomerados bajo la agitación utilizada, disminuye el brillo, cambia la tonalidad del color y acelera la disminución del brillo bajo el efecto de la Luz UV. No obstante, no produce cambios importantes en la resistencia a la corrosión al someterse a un ambiente húmedo salino, ni diferencias concluyentes al exponerse a la intemperie.

La remoción de NO obtenida al probar los catalizadores en forma de polvo prensado, alcanza un 80%, ordenándose primero en cuanto a desempeño Cristal Global, luego Sachtleben y finalmente Evonik. Al comparar soluciones catalíticas depositadas sobre las placas, las eficiencias de remoción se ordenan de la siguiente manera: Cristal Global, Eficity, Sachtleben y Evonik, respectivamente. Se concluye además que mayor será la conversión cuanto menor sea la concentración de NO en la alimentación.

Las conversiones obtenidas por los revestimientos fotocatalíticos oscilan en torno a  $\pm 5\%$ , por lo cual se considera despreciable el efecto de la actividad catalítica, asociándose dichos valores más bien a fluctuaciones en el aumento de la fotólisis producto de las condiciones de operación. Lo anterior se corrobora con los resultados en polvo y la información encontrada en la literatura.

La composición de la pintura afecta fuertemente la actividad catalítica del revestimiento, por lo cual se recomienda añadir el catalizador en la etapa de elaboración de la pintura en desmedro de agregarlo una vez ya formulada la pintura.

Finalmente, se recomienda realizar nuevos ensayos de abatimiento de NO con condiciones de operación cercanas a las ambiente ([NO]=1 [ppm]), para lo cual se proponen como alternativas la asociación con alguna universidad que ya posea el equipamiento necesario, la inversión en los equipos mediante convenios de uso con alguna institución, o la contratación de un servicio de análisis externo.

## Capítulo 7 Bibliografía

- [1] LASEK, J., YU, Y., WU, J. 2010 Removal of NO<sub>x</sub> by Photocatalytic Processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*.
- [2] PAUL, K., HULL, T., LEBEK, K. 2008. Fire smoke toxicity: The effect of nitrogen oxides. *Fire Safety Journal*, 43(4), 243–251.
- [3] ENVIROMENTAL PROTECTION AGENCY, How nitrogen oxides affect the way we live and breathe [en línea] <[http://www.nchh.org/Portals/0/Contents/EPA\\_Nitrogen\\_Oxides.pdf](http://www.nchh.org/Portals/0/Contents/EPA_Nitrogen_Oxides.pdf)> [consulta: 08/04/2013]
- [4] LAUFS, S., BURGETH, G., DUTTLINGER, W., et al. 2010. Conversion of nitrogen oxides on commercial photocatalytic dispersion paints. *Atmospheric Environment*, 44(19), 2341–2349.
- [5] MINISTERIO DEL MEDIO AMBIENTE, Inventario de Emisiones [en línea] <[http://www.mma.gob.cl/retc/1279/articles-41232\\_recurso\\_2.pdf](http://www.mma.gob.cl/retc/1279/articles-41232_recurso_2.pdf)> [consulta: 08/04/2013]
- [6] Decreto n°66. CHILE. Ministerio secretaría general de la presidencia. Revisa, reformula y actualiza plan de prevención y descontaminación atmosférica para la región metropolitana (PPDA). 16 de Abril de 2010.
- [7] SISTEMA DE INFORMACIÓN NACIONAL DE LA CALIDAD DEL AIRE. Estaciones de Monitoreo [en línea] <<http://sinca.mma.gob.cl>> [consulta: 11/11/2012]
- [8] ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD. Guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre [en línea] <[http://www.who.int/phe/health\\_topics/AQG\\_spanish.pdf](http://www.who.int/phe/health_topics/AQG_spanish.pdf)> [consulta: 08/04/013]
- [9] MINISTERIO DEL MEDIO AMBIENTE. Compendio de Normas Ambientales [en línea] <<http://sinca.mma.gob.cl/index.php/documentos>> [consulta: 08/04/2013]
- [10] STAMATUS, M., LAZAR, Gabriel. Applications of TiO<sub>2</sub> to create self cleaning materials. 2007. [en línea] <<http://nanocoating.se/Application%20of%20titanium%20Dioxide%20PhotoCatalysis%20to%20create%20self%20cleaning%20Materials.pdf>> [consulta: 08/04/2013]

- [11] INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, ISO 22.197-1:2007(E) Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) -- Test method for air-purification performance of semiconducting photocatalytic materials -- Part 1: Removal of nitric oxide. Suiza, 1 Septiembre 2007.
- [12] COLUMBIA SCIENTIFIC. Model 5600 Chemiluminescent Oxides of Nitrogen Analyzer. Operation, Maintenance and Parts Manual. Austin, Texas, USA. 8 de Diciembre 1995.
- [13] CLARK, J. CHEMGUIDE. (2000) [en línea] <<http://www.chemguide.co.uk/analysis/masspec/howitworks.html>> [consulta: 22/09/2013]
- [14] GERSHMAN D.J. Comparing the Performance of Hyperbolic and Circular Rod Mass Spectrometers With Applied High Order Auxiliary Excitation. 2012.
- [15] GIUDUCE Carlos. Tecnología de Pinturas y Recubrimientos.1ª ed. 2009. [en línea] <[http://www.edutecne.utn.edu.ar/tecn\\_pinturas/tecn\\_pinturas.html](http://www.edutecne.utn.edu.ar/tecn_pinturas/tecn_pinturas.html)> [consulta: 24/09/2013]
- [16] HUNTERDOUGLAS. Página Oficial HunterDouglas Chile. [en línea]. <<http://www.hunterdouglas.cl/ap/cl>> [consulta: 29/09/2013]
- [17] AGUIA, C., ANGELO, J., MADEIRA, L. M., & MENDES, A. (2011). Photo-oxidation of NO using an exterior paint--screening of various commercial titania in powder pressed and paint films. *Journal of environmental management*, 92(7), 1724–32. doi:10.1016/j.jenvman.2011.02.010
- [18] DILLERT R., ET AL. Influence of Inlet Concentration and Light Intensity on the Photocatalytic Oxidation of Nitrogen(II) Oxide at the Surface of Aeroxide® TiO<sub>2</sub> P25. 2011.
- [19] J., ÁGUIA, C., ANGELO, J., MADEIRA, L. M., & MENDES, A. (2011). Influence of paint components on photoactivity of P25 titania toward NO abatement. *Polymer Degradation and Stability*, 96(5), 898–906. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2011.01.032
- [20] MARTINEZ T., ET AL. Degradation of NO using photocatalytic coatings applied to different substrates. 2011.

- [21] MILLS, A., HILL, C., & ROBERTSON, P. K. J. (2012). Overview of the current ISO tests for photocatalytic materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 237, 7–23.
- [22] HUNTERLAB. Escala de Color CIE L\*a\*b. 2008. [en línea] <[http://www.hunterlab.com/appnotes/an07\\_96a.pdf](http://www.hunterlab.com/appnotes/an07_96a.pdf)> [consulta 08/04/2013]
- [23] HUNTERDOUGLAS. Procedimiento medición de brillo, con fecha 01/09/2011. Responsable: Inspector de Calidad. [consulta 08/04/2013]
- [24] ASTM INTERNATIONAL. ASTM-B117-03: Standard Practice for Operating Salt Spray (fog) Apparatus. [consulta 08/04/2013]
- [25] ASTM INTERNATIONAL. ASTM D4587: Standard Practice for Fluorescent UV-Condensation Exposures of Paint and Related Coatings. [consulta 08/04/2013]
- [26] HUNTERDOUGLAS. Procedimiento medición de viscosidad, con fecha 01/09/2011. Responsable: Inspector de Calidad. [consulta 08/04/2013]
- [27] HUNTERDOUGLAS. Procedimiento medición del curado, con fecha 01/09/2011. Responsable: Inspector de Calidad. [consulta 08/04/2013]

# Capítulo 8 Anexos

## A. Antecedentes

### A.1 Concentración anual de NOx en la Región Metropolitana.

A continuación se presentan mediciones de NOx para distintas comunas de la Región Metropolitana a lo largo de diferentes años<sup>[7]</sup>. En cada set de datos es posible distinguir los máximos de concentración alcanzados durante la época de invierno de cada año.

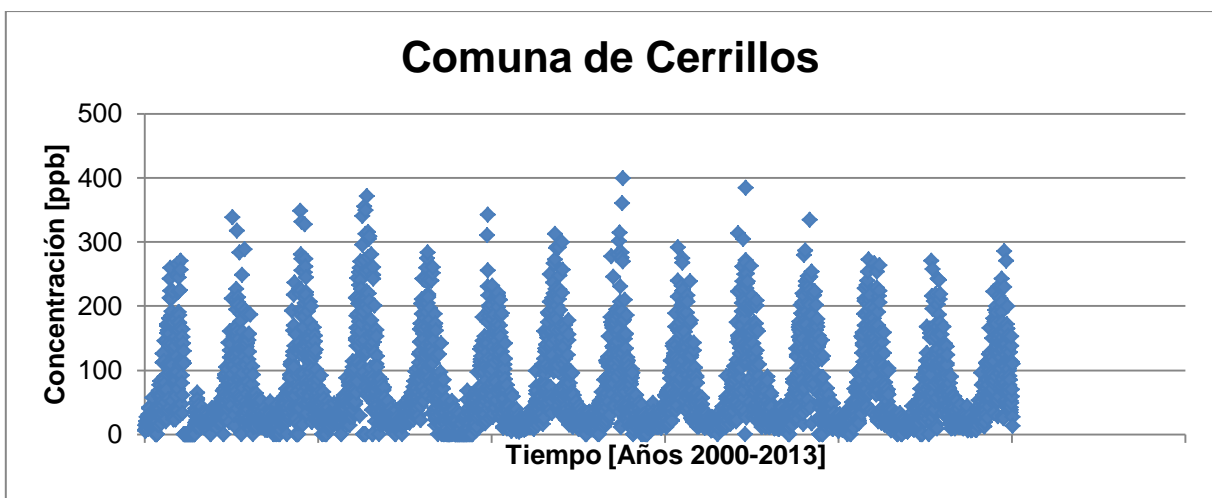


Figura 41. Concentración NOx en la comuna de Cerrillos. Período: 2000-2013.

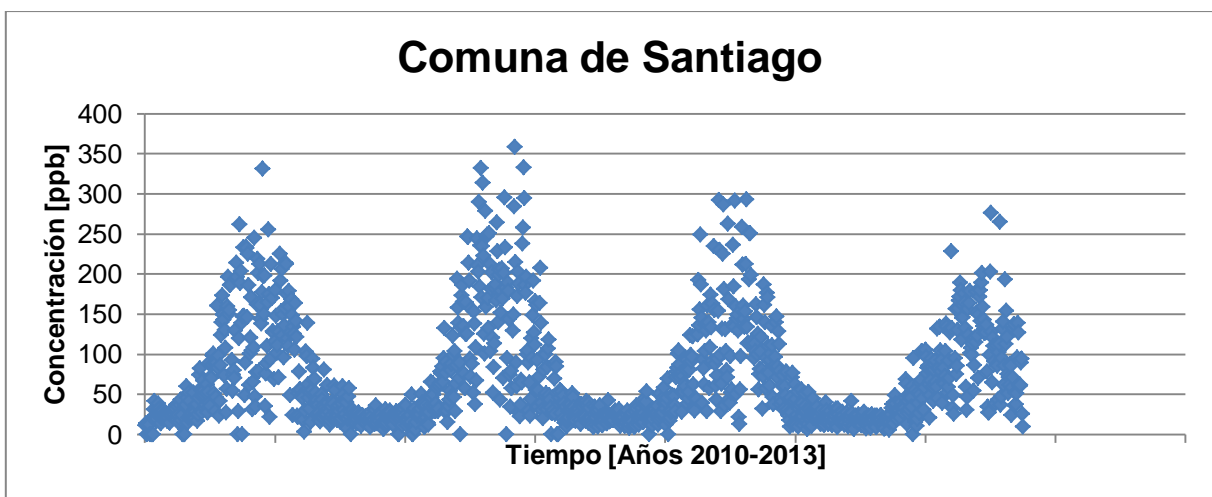


Figura 42. Concentración NOx en la comuna de Santiago. Período: 2010-2013.

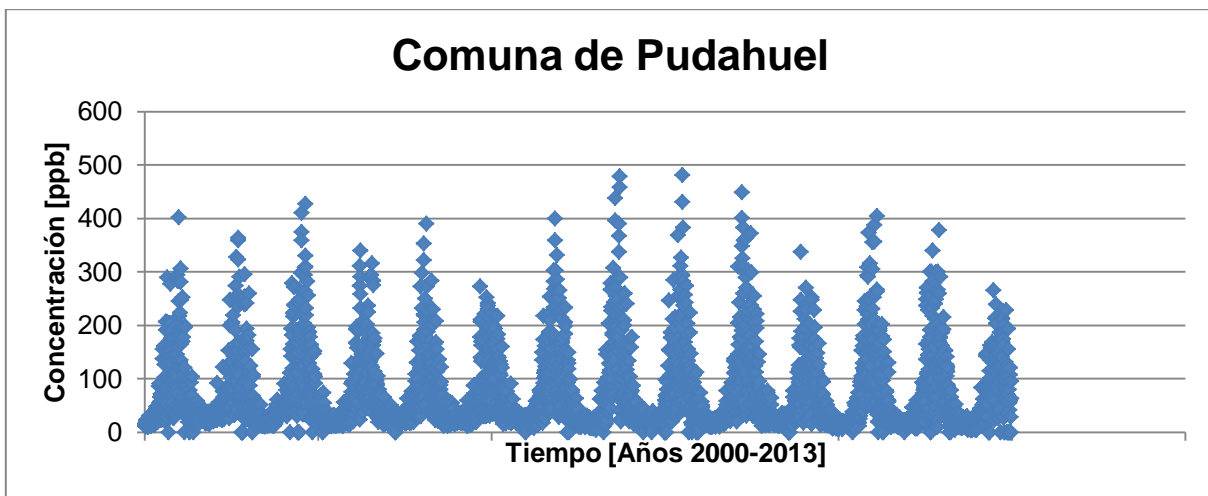


Figura 43. Concentración NOx en la comuna de Pudahuel. Período: 2000-2013.

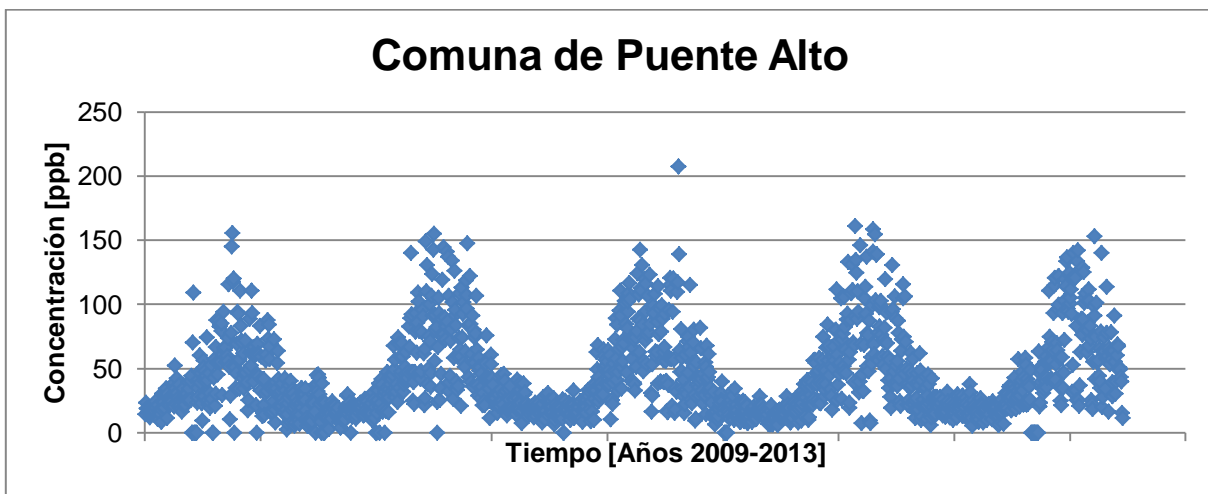


Figura 44. Concentración NOx en la comuna de Puente Alto. Período: 2009-2013.

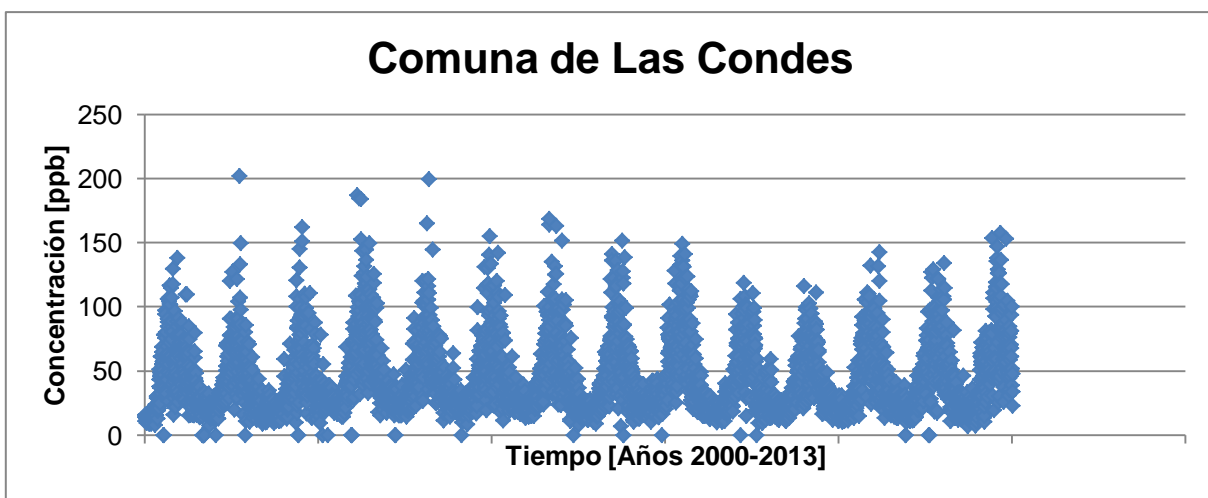


Figura 45. Concentración NOx en la comuna de Las Condes. Período: 2000-2013.

## A.2 Procedimiento ISO 22.197-1:2007

El procedimiento experimental detallado de la ISO 22.197-1:2007 se presenta a continuación. Si bien no se utilizó esta metodología, sirve como base para lo realizado y es importante destacarla ya que establece algunas condiciones de operación, además de ser el estándar utilizado en la mayoría de los estudios internacionales.

### 1. Pretratamiento de la pieza muestra

#### 1.1. Lavado de la Materia Orgánica

Irradiar la pieza con una lámpara ultravioleta por al menos 5 [h] para descomponer materia orgánica residual en la pieza. La irradiancia UV en la superficie de la muestra debe ser suficiente para alcanzar la completa descomposición de la materia orgánica (10 [w/m<sup>2</sup>] o mayor).

#### 1.2. Lavado con agua.

Sumergir la pieza en agua desionizada por 2 [h] o más, removerla y secar con aire seco a temperatura ambiente. La pieza debe ser secada en un rango de temperaturas que no cause cambios físicos ni químicos (Máximo 110 [°C]). El secado se confirma cuando se alcanza una masa constante. El método de secado y cualquier observación, como la apariencia de sedimentos en el agua de lavado, debe ser registrado. El pH y la concentración de nitritos y nitratos deben ser medidos por el método descrito en 3.3. Si la pieza no será testada inmediatamente después del pretratamiento, debe ser guardada en un recipiente hermético.

### 2. Ensayo de remoción de contaminantes

2.1. El ensayo usa el presente procedimiento para obtener la cantidad de contaminante adsorbido en condiciones oscuras, removido por fotoirradiación, y el desorbido después de la fotoirradiación.

2.2. Ajustar la fuente de gas muestra con antelación para poder establecer un suministro de gas muestra que contenga 1 [µL/L] ±0,05 [µL/L] de NO y 1,56% ± 0,08% de fracción volumétrica de vapor de agua a 25 [°C] ± 2,5 [°C]. Esta fracción volumétrica de vapor de agua es equivalente a una humedad relativa de 50% a 25[°C]. La medida de la humedad debe ser realizada mediante el procedimiento ISO 4677-|. Debe medirse y registrarse la irradiancia de luz UV. Calentar y calibrar el analizador de contaminante durante este período.

- 2.3. Poner la pieza muestra en el fotoreactor y colocar la ventana de vidrio ajustando el espacio entre la muestra y el vidrio en  $5 \pm 0,5$  [mm]. Chequear que el reactor esté sellado por inspección visual del material sellante, por ejemplo verificando que el O-ring esté estrechamente ajustado a la ventana de vidrio.
- 2.4. Permitir que el gas muestra fluya a través del fotoreactor sin fotoirradiación. El flujo debe ser de  $3$  [L/min]  $\pm$   $0,15$  [L/min] (equivalente a una velocidad de  $0,2$  [m/s] para el reactor con las dimensiones descritas en el ensayo). Continuar el flujo por  $30$  [min] y registrar el cambio en la fracción volumétrica de NO y dióxido de nitrógeno bajo condiciones de oscuridad. Si la fracción volumétrica de NO<sub>x</sub> es menor al 90% de la fracción volumétrica suministrada después de  $30$  [min] continuar hasta que la exceda.
- 2.5. Mantener el flujo de gas, comenzar la irradiación de la muestra y registrar la fracción de NO y NO<sub>2</sub> durante  $5$  [h].
- 2.6. Detener la fotoirradiación, cambiar al gas de calibración inicial sin contaminante bajo las mismas condiciones de flujo y registrar la fracción volumétrica de NO<sub>x</sub> durante  $30$  [min].
- 2.7. Detener el flujo de gas al reactor y remover la pieza muestra del reactor.

### 3. Test de Elución

- 3.1. Sumergir la pieza muestra en una cantidad conocida de agua purificada (sobre  $50$  [mL]) durante  $1$  [h]. Remover la pieza y registrar el volumen de agua. Sumergir la pieza nuevamente en una segunda cantidad conocida de agua purificada durante  $1$  [h]. Remover la pieza y registrar el volumen de agua. Registrar observaciones como descoloración o presencia de sedimentos.
- 3.2. Medir el pH de las aguas de lavado de acuerdo a la ISO 10.523, ambas con las concentraciones de nitritos y nitratos de acuerdo a la ISO 10.304-1.

### 4. Metodología para Cálculos

- 4.1. Los resultados del ensayo deben ser calculados como se expone a continuación. Los valores son usualmente redondeados a una cifra decimal de acuerdo a la ISO 31-0. La fracción de recuperación de nitrógeno debe ser redondeada a dos cifras decimales.
- 4.2. Cantidad de NO<sub>x</sub> adsorbido.



La cantidad adsorbida del gas muestra se calcula de la siguiente forma:

$$n_{ads} = \left(\frac{f}{22,4}\right) \left\{ \int (\phi_{NO_i} - \phi_{NO}) dt - \int \phi_{NO_2} dt \right\}$$

Dónde:

$n_{ads}$  : Cantidad de NO<sub>x</sub> adsorbido sobre la pieza [μmol]

$f$  : Flujo de aire en condiciones estándar (0 [°C], 1 [atm], base seca) [L/min]

$\phi_{NO_i}$  : Fracción volumétrica del NO suministrado [μL/L]

$\phi_{NO}$  : Fracción volumétrica del NO a la salida del fotoreactor [μL/L]

$\phi_{NO_2}$  : Fracción volumétrica del NO<sub>2</sub> a la salida del fotoreactor [μL/L]

La integración se realiza sobre el tiempo (en [min]) que dura la adsorción.

#### 4.3. Cantidad de NO removido.

La cantidad removida de NO del gas muestra se calcula de la siguiente forma:

$$n_{NO} = \left(\frac{f}{22,4}\right) \int (\phi_{NO_i} - \phi_{NO}) dt$$

Dónde:

$n_{NO}$  : Cantidad de NO removido [μmol]

La integración se realiza sobre el tiempo (en [min]) que dura la irradiancia.

#### 4.4. Cantidad de NO<sub>2</sub> producido.

La cantidad de NO<sub>2</sub> producido se calcula de la siguiente forma:

$$n_{NO_2} = \left(\frac{f}{22,4}\right) \int (\phi_{NO_2}) dt$$

La integración se realiza sobre el tiempo (en [min]) entre el apagado de la luz UV y el término de la medición.

Dónde:

$n_{NO_2}$  : Cantidad de NO<sub>2</sub> producido sobre la pieza [μmol].

#### 4.5. Cantidad de NO<sub>x</sub> desorbido.

$$n_{des} = \left(\frac{f}{22,4}\right) \left\{ \int (\phi_{NO}) dt + \int \phi_{NO_2} dt \right\}$$

Dónde:

$n_{des}$  : Cantidad de NO<sub>2</sub> desorbido de la pieza [μmol].

La integración se realiza sobre el tiempo (en [min]) que dura la irradiancia.

#### 4.6. Cantidad neta de NO<sub>x</sub> removido.

La cantidad neta de NO<sub>x</sub> removido se calcula de la siguiente forma:

$$n_{NO_x} = n_{ads} + n_{NO} - n_{NO_2} - n_{des}$$

Dónde:

$n_{NO_x}$  : Cantidad de NO<sub>x</sub> removido por la pieza [μmol].

#### 4.7. Nitrógeno eluido de la pieza.

La cantidad de nitrógeno eluido se calcula de la siguiente forma:

$$n = n_{w1} + n_{w2} = V_{w1} \left( \frac{C_{NO_3,w1}}{62} + \frac{C_{NO_2,w1}}{46} \right) + V_{w2} \left( \frac{C_{NO_3,w2}}{62} + \frac{C_{NO_2,w2}}{46} \right)$$

Dónde:

$n$  : Cantidad de nitrógeno eluido de la pieza [μmol]

$V$  : Volumen de lavado [mL]

$C_{NO_3}$  : Concentración de ión nitrato en el eluente [mg/L]

$C_{NO_2}$  : Concentración de ión nitrito en el eluente [mg/L]

$w1, w2$  : Subíndices correspondientes a 1<sup>a</sup> y 2<sup>a</sup> elución

#### 4.8. Recuperación del lavado con agua.

La fracción de nitrógeno recuperada se calcula con dos decimales de la siguiente forma:

$$n_w = \frac{n_{w1} + n_{w2}}{n_{NO_x}}$$

Dónde:

$n_w$  : Fracción recuperada de nitrógeno

### A.3 Conversiones de remoción de NOx.

Los resultados obtenidos en la fotocatalisis de los NOx son diversos dependiendo de las condiciones de operación del estudio, de la naturaleza del catalizador utilizado y del método de aplicación del revestimiento catalítico sobre la superficie. A continuación se complementa lo expuesto en

Tabla 9. Resultados de abatimiento de NOx. <sup>[1]</sup>

Catalizador	Condiciones (Temperatura, flujo, luz, reactor, composición)	Principales Productos	Máxima eficiencia o selectividad
TiO <sub>2</sub> solución acuosa. Anatasa. Diámetro partícula: 20 [nm].	Temperatura ambiente; Lámpara UV 300- 400 [nm], 20 [W/m <sup>2</sup> ]; 1 [ppm] NO/N <sub>2</sub> en aire a 2 [L/min].	NO <sub>2</sub> , HNO <sub>3</sub>	~20%
Concreto comercial con TiO <sub>2</sub> . 5[cm]x100[cm]x2[cm]	3 tubos fluorescentes, 10[W/m <sup>2</sup> ]; 0,1-1 [ppm] NO/aire sintético; HR=50%; flujo laminar (Re=65) 3 [L/min]; GHSV=7035 [1/h]	NO <sub>2</sub> ; HNO <sub>2</sub> ; HNO <sub>3</sub>	90,6%
Degussa P25 o TiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Ti(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> O) <sub>4</sub> , 0,2[g]	2 Black Lights de 26[w]; 45-50 [ppm] NO, 7% vol O <sub>2</sub> ; flujo 440 [ml/min]	NO <sub>2</sub>	~30%
TiO <sub>2</sub> (Anatasa, 0,15 [µm], área específica: 21 [m <sup>2</sup> /g], 4 [g] Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> , 9,2 [µm] ; área específica: 59 [m <sub>2</sub> /g]; 4 [g]	UV Black Light (300-400 [nm], 8 [W], FL8BL), placa recubierta por difusión anular de la mezcla catalítica; 100-450 [ppbv] NO y/o NO <sub>2</sub> , HR=21-78%, flujo=0,2-5 [L/min]; GHSV=37.500 [1/h]	NO <sub>2</sub> ; HNO <sub>3</sub>	~100%
Partículas ultrafinas (7,20,200 [nm]) TiO <sub>2</sub> , 0,5 [g]	UV Toshiba, 4-9 [W/m <sup>2</sup> ]; 100 [ppm] NO, reactor de lecho fluidizado con flujo 0,55 [cc/min] (24,3 [cm/s]); GHSV=1930 [1/ h]	HNO <sub>3</sub>	Sin condición estacionaria: 90%-10%
Degussa P25 recubierto en filtro fibra de vidrio; 1,64 [g] ± 5% TiO <sub>2</sub>	Lámpara UV 6W (Cole-Parmer), 365 [nm], 0-900[ppb] NO y 0-70 [ppb] BTEX, aire húmedo: 2.100-22.000 [ppm] H <sub>2</sub> O; flujo continuo; GHSV=70 [1/h]	NO <sub>2</sub>	Sobre 90%
TiO <sub>2</sub> en polvo ultrafino Tamaño de grano: 0,02-1 [µm]	10 [ppm] MP. 5-17% O <sub>2</sub> , reactor pistón, GHSV=4000 [1/h]	NO <sub>2</sub>	~50%
TiO <sub>2</sub> (Degussa P25)	15W daylight (30% UVA y 4% UVB), mezcla 1-2 [ppm] NOx, flujo continuo 0,6 [L/min]; GHSV=150-1800 [1/h]	---	35% NO y 20% NOx

TiO <sub>2</sub> (Degussa P25)	Black Light 25 [W] (GE,F25T8-BL); 5-60 [ppm]; O <sub>2</sub> =0-20%; HR=0-75%; GHSV=150-1800 [1/h]	---	80% NO <sub>x</sub>
TiO <sub>2</sub> (Degussa P25)	80 ± 5 [°C], Lámpara arco Hg (125W, Philips); 20-168 [ppm] NO/air/N <sub>2</sub> ; HR=8-100%; GHSV=120-720 [1/h]	---	27%
Revestimiento de TiO <sub>2</sub> elaborado por método de spray térmico (plasma), 0,4 [g]	15 [W] daylight (30% UVA y 4% UVB), mezcla 1-2 [ppm] NO <sub>x</sub> , flujo continuo 0,6 [L/min]; GHSV=150-1800 [1/h]	---	52% NO y 34% NO <sub>x</sub>
Revestimiento de TiO <sub>2</sub> nano (ST-01, Ishihra Sangyo, anatasa pura, suspensión líquida aplica por spray)	15W daylight (30% UVA y 4% UVB), mezcla 1-2 [ppm] NO <sub>x</sub> , flujo continuo 0,6 [L/min]; GHSV=150-1800 [1/h]	---	50% NO y 30% NO <sub>x</sub>
Revestimiento TiO <sub>2</sub> (Anatasa de Sangyo, Millenium Inorganics Chemicals y Degussa P25 Evonik)	15W daylight (30% UVA y 4% UVB), mezcla 1-2 [ppm] NO <sub>x</sub> , flujo continuo 0,6 [L/min]; GHSV=150-1800 [1/h]	---	52% NO y 34% NO <sub>x</sub>

## B Desarrollo del Trabajo

### B.1. Cotizaciones

Durante el período de trabajo se cotizaron tanto equipos como materiales y productos. Estos valores son de importancia ya que entregan información que permite analizar y comparar la viabilidad de distintas opciones a decidir.

#### Catalizadores

Para una demanda alrededor de los 250 [kg], el precio referencial de los catalizadores en polvo estudiados se presenta en la Tabla 10.

Tabla 10. Precio de fotocatalizadores en polvo. Proveedores Extranjeros.

Producto [empresa]	Precio Referencial [por kg]	Precio Referencial* [clp/kg]	Nota
Hombikat UV100 [Sachtleben]	16,15 EUR	10.950	Precio FCA
Aeroxide TiO <sub>2</sub> P25 [Evonik]	25,20 USD	12.630	Precio FOB en Puertos de Alemania
Cristal Active PC500 [Cristal Global]	20,00 EUR	13.560	Precio referencial para demanda de 1-3 toneladas/año.

Los precios referenciales para los catalizadores en solución se presentan en la Tabla 11.

Tabla 11. Precio de fotocatalizadores en solución. Proveedores Nacionales.

Producto [empresa]	Precio Referencial [por L]	Precio Referencial* [clp/L]	Nota
Solución Gel de Titania [Eficity]	40 USD	20.050	Pedido a Asia. Tiempo de envío: 90 días
AST-02 [Socoter/Innovambiental]	Sin respuesta	Sin respuesta	Pedido a Japón.

\*La conversión a pesos chilenos (clp) fue realizada el 28/09/2013 y truncada en la cuarta cifra significativa.

### **Materiales y Equipos**

Para el ensayo de abatimiento de NO<sub>x</sub> se cotizaron los elementos de la Tabla 12.

Tabla 12. Cotización Elemento Ensayo de Abatimiento de NO<sub>x</sub>.

Elemento	Precio [clp]	Proveedor	Nota
Reactor (Carcaza)	210.000	Hidroval	Sin IVA. Cotización del 24/11/12
Vidrio 70x380x5 [mm] Borosilicato/cuarzo	40.000	Buchert Rosas	Sin IVA Cotización del 02/08/12
Vidrio Convencional 70x380x5 [mm]	3.000	Vidriería Pasmíño	Sin IVA Cotización del 02/08/12

Tubo Luz UVA	18.000	Tecnologías Asociadas	Sin IVA Cotización del 02/08/12
Ballast Electrónico	15.000	Tecnologías Asociadas	Sin IVA Cotización del 02/08/12
Radiómetro UV	70.000	Veto	Sin IVA Cotización del 02/08/12
Analizador NOx AC32M Environment SA	7.610.000	ESETEC	Sin IVA Cotización del 04/12/12
Analizador NOx THERMO, Model 42i-TL.	10.655.000 (21.256 USD)	Ambiente y Tecnología	Sin IVA Cotización del 31/07/13
Generador de aire cero.	4.441.000	ESETEC	Sin IVA Cotización del 04/12/12
Óxido Nítrico (Categoría Gas Especial)	400.000	Lynde	Precio Estimado Referencial
Controlador de Flujo Másico	2.000.000	Bronkhorst	Precio Estimado Referencial

## B.2. Información Adicional: Material y Equipos

### Diseño del reactor

Los planos para el diseño del reactor se adjuntan en esta sección. La escala es 1 [unidad] : 1 [mm]. Material sugerido para la construcción: Acero Inoxidable, por ser inerte al paso de NO. Se dejó una hendidura en el centro para posar la muestra. En la entrada y salida del reactor se pusieron baffles para aumentar el mezclado de los gases. Se propone sellar el vidrio definitivamente y abrir el reactor por la parte inferior para el cambio de muestras.

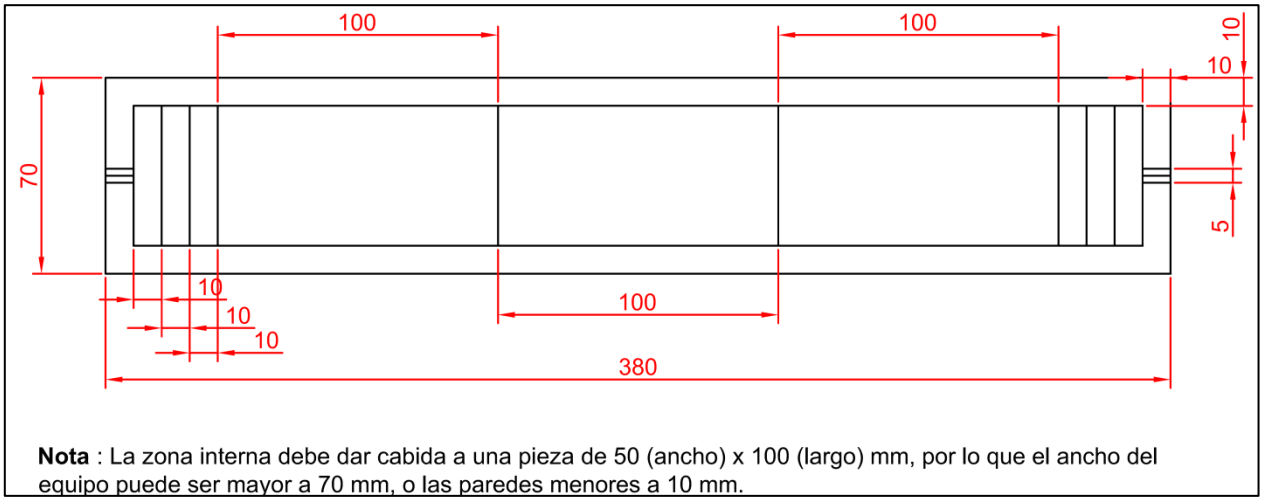


Figura 46. Plano Blanco y Negro. Vista Superior. [Elaboración Propia]

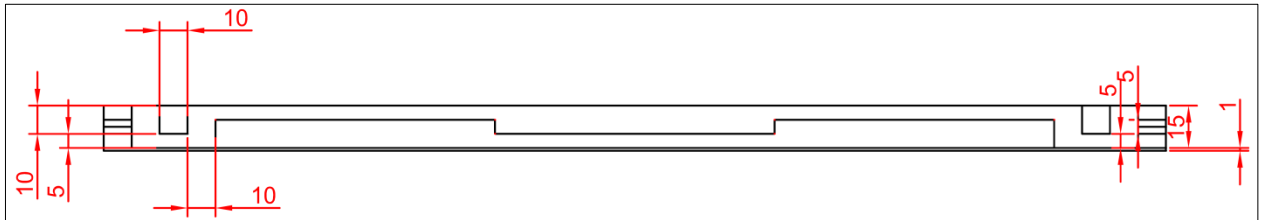


Figura 47. Plano Blanco y Negro. Vista Lateral. [Elaboración Propia]

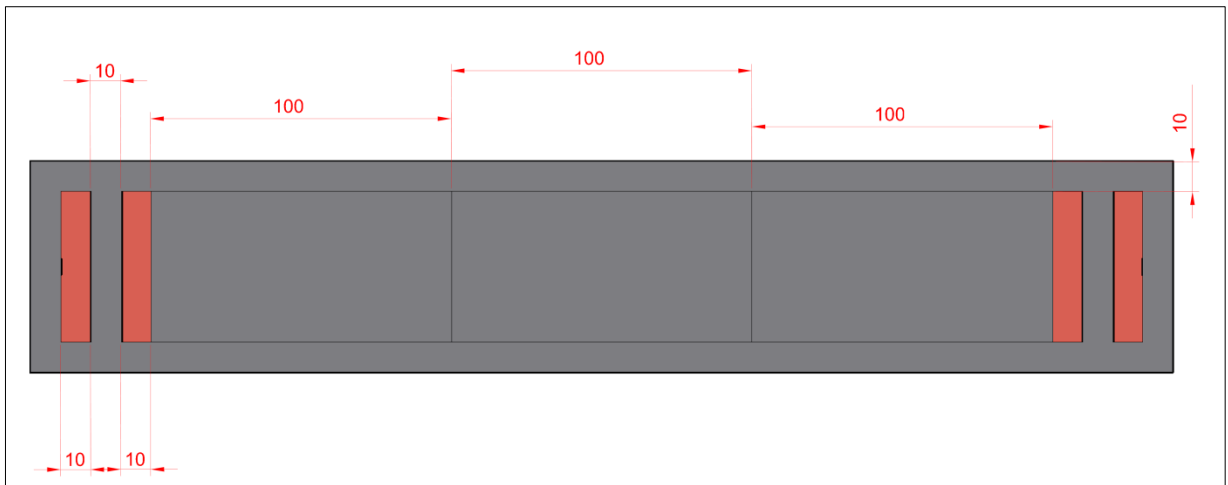


Figura 48. Vista Superior a Color. [Elaboración Propia]

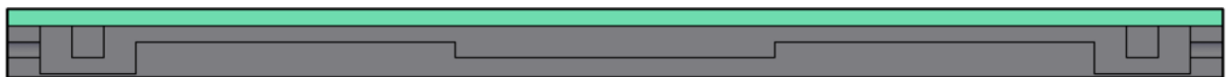


Figura 49. Vista Lateral a Color. [Elaboración Propia]

## Fotos

Se presenta primero el agitador utilizado y luego el montaje del reactor para abatimiento de NO.



Figura 50. Agitador mecánico utilizado en preparación de pinturas.

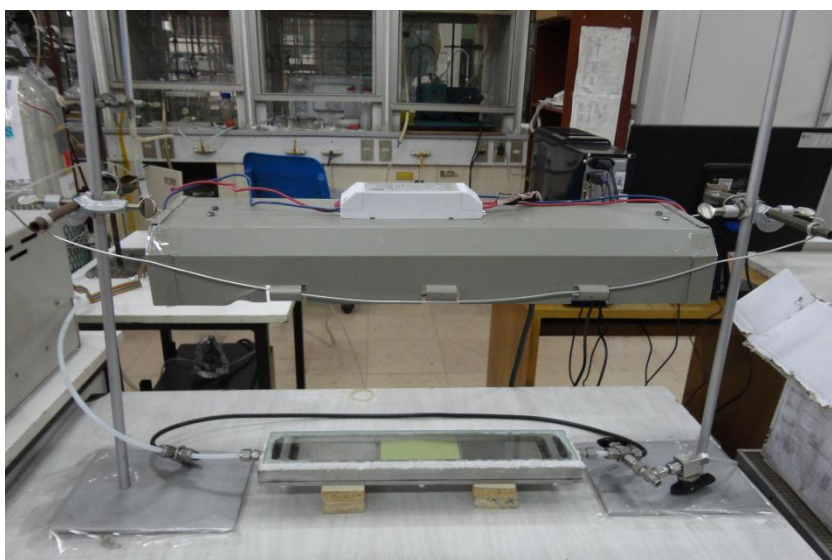


Figura 51. Imagen del reactor instalado bajo la lámpara UV.

### **B.3. Uso del espectrómetro de masa**

#### Encendido del Equipo

1. Prender el equipo con switch posterior.



2. Encender la bombas:
  - OK para acceder al menú
  - FUNCTIONS + OK
  - PUMP DOWN + OK (se prende la luz de *accelerate*)
3. Encender calefactores:
  - OK para acceder al menú
  - FUNCTIONS + OK
  - TURN HEATERS ON + OK (se encienden luces de *capillary* e *inlet*)
4. Prender el computador.
5. Esperar a que se apague la luz de *accelerate* y se encienda luz *normal*.
6. Abrir programa QUADERA, oprimir QMG. Verificar en el computador:
  - Luz del filamento encendido debe estar apagado para limpieza.
  - Luz de conexión al equipo debe estar en verde.
7. Cerrar QUADERA
8. Iniciar BAKE OUT. Dejar en rutina de limpieza al menos 3 horas.
  - OK
  - FUNCTIONS + OK
  - BAKEOUT MANUAL + OK
9. Apagar BAKE OUT.
  - OK
  - FUNCTIONS + OK
  - BAKEOUT OFF

### Toma de datos

1. Apagar BAKEOUT y registrar presión del vacío.
2. Abrir programa QUADERA, oprimir QMG y elegir *template* "MCD He NO N2 O2".
3. Verificar que filamento esté apagado (en rojo).
4. Abrir válvula de entrada (**con el filamento apagado**)
  - OK
  - FUNCTIONS + OK
  - OPEN INLET VALVE + OK (se enciende luz verde *inlet valve*)
  - Verificar aumento de presión (de  $10^{-7}$  a  $10^{-6}$  [mbar])
5. Encender filamento y comenzar mediciones.

### Exportar Datos

1. Poner STOP en el archivo para terminar la medición. Cerrar toma de datos.
2. Guardar archivo en el equipo.
3. Apagar filamento y cerrar QUADERA.
4. Cerrar válvula de entrada. (OK → FUNCTIONS → CLOSE INLET VALVE)
5. Apagar sistema. (OK → FUNCTIONS → SHUT DOWN)
6. Esperar tiempo necesario hasta que aparezca *System Off* (20 min. aprox.)

7. Apagar switch posterior.

#### Exportar Datos

1. File → Export → ASCII
2. OK → Seleccionar directorio donde se guardará el archivo.
3. En Excel: Importar → Datos → Desde Texto

### **B.4. Interpretación de Resultados de NOx**

Como se explica en la sección 1.2.3, es posible distinguir 3 etapas en el ensayo de abatimiento de NO: Concentración de NO previa al encendido de la Luz UV, Concentración de NO durante el encendido de la luz UV y concentración de NO posterior al apagado de la Luz UV.

Al encenderse la luz UV compiten dos reacciones: Por un lado se tiene el aumento de NO debido a la fotólisis del NO<sub>2</sub> (formado instantes antes al mezclarse el aire con el NO del cilindro) y por otro la disminución del NO del aire producto de la fotocatalisis del dióxido de titanio.

Para estudiar el primer fenómeno se realizaron ensayos con el reactor vacío o con placas sin catalizador para cuantificar el aumento de NO producto de la fotólisis del NO<sub>2</sub>. Luego, para estudiar el efecto aislado de la eliminación de NO producto de la fotocatalisis, se procedió a restar el valor de fotólisis de NO<sub>2</sub>, para obtener una aproximación a la conversión neta producto del dióxido de titanio anatasa. Lo anterior se ejemplifica con el siguiente caso:

Existen 2 corrientes de alimentación al reactor, por un lado el flujo de He/NO y por el otro el de aire (N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>). Si se alimenta sólo la primera corriente al reactor vacío, a la salida se mediría 99,75% He y 0,25% NO (2500 [ppm]), lo que corresponde a lo presente en el cilindro. Si se alimentase en igual proporción (por ejemplo: 20 [cc/min] de cada uno) un flujo de NO/He y otro de aire, se esperaría tener a la salida la mitad de la concentración de cada uno, es decir 49,875% He y 1250 [ppm] de NO, sin embargo lo anterior no ocurre ya que una parte del NO reacciona con el aire y se forma NO<sub>2</sub>, por lo que a la salida del reactor se observarían 49,875% de He y una cantidad de NO menor a 1250 [ppm], por ejemplo, 800 [ppm]. Ahora bien, si se mantiene la alimentación constante y se enciende la luz UV, se produciría la fotólisis de cierta cantidad del NO<sub>2</sub> por lo cual a la salida se podría medir: 49,875% de He y una cantidad de NO entre 800 [ppm] y la concentración del cilindro 1250 [ppm].

Dado lo anterior, es que en cada curva de NO del anexo C.3 se presenta una curva roja (“Línea Base”) que corresponde al NO alimentado al reactor (calculado a partir de la

cantidad de He presente en la salida) y otra curva azul (“NO”) que representa la concentración de NO medida por el analizador a la salida del reactor.

Otro aspecto a considerar en la interpretación de resultados, consiste en la disminución de la succión de la bomba a lo largo del ensayo, posiblemente debido al calentamiento de las bandas de transmisión, lo que produce que el aire alimentado al sistema disminuya, ocasionando un aumento constante pero leve en la concentración de NO.

Debido a esto, no se puede calcular la conversión como la diferencia entre el antes y el después del encendido de la luz, sino que se hace necesario considerar 3 datos en la curva: La concentración previa al encendido de la luz UV, la concentración media mientras la luz está encendida y la concentración posterior al apagado de la luz UV. A modo de ejemplo se calculará la variación para la Figura 98.

$$\text{Concentración previa a encendido luz UV} = NO_{\text{sin UV, antes}} = 690 \text{ [ppm]}$$

$$\text{Concentración media durante encendido de luz UV} = NO_{\text{con UV}} = 415 \text{ [ppm]}$$

$$\text{Concentración posterior al encendido de luz UV} = NO_{\text{sin UV, después}} = 710 \text{ [ppm]}$$

$$NO_{\text{promedio sin UV}} = \frac{NO_{\text{sin UV, antes}} + NO_{\text{sin UV, después}}}{2} = 700 \text{ [ppm]}$$

$$\text{Variación porcentual NO} = \frac{NO_{\text{con UV}} - NO_{\text{promedio sin UV}}}{NO_{\text{promedio sin UV}}} \cdot 100 = -40,7\%$$

En resultados se calculó que el aumento promedio por la fotólisis es 7,4%, por lo tanto.

$$\begin{aligned} \text{Variación neta por fotocatalisis} &= \text{Variación porcentual NO} - \text{Variación base fotólisis} \\ &= -40,7\% - 7,4\% = -48,1\% \end{aligned}$$

Finalmente, se tiene que la remoción de NO producto de la fotocatalisis sería 48,1%.

## C Resultados

### C.1. Cálculo de masa presente en una placa muestra

En los ensayos de remoción de NO se utilizaron las cantidades 0,03 [g], 0,3 [g] y 3[g] de catalizador. Dichos números vienen del siguiente cálculo.

La densidad de la pintura fotocatalítica se puede aproximar como la ponderación de sus componentes. En una pintura al 9% en peso, se tiene

$$\begin{aligned}\rho_{pintura\ mezcla} &= 0,91\rho_{pintura\ base} + 0,09\rho_{catalizador} = 0,91 \cdot 1,412 \left[\frac{kg}{L}\right] + 0,09 \cdot 3,9 \left[\frac{g}{L}\right] \\ &= 1,636 \left[\frac{kg}{L}\right] = 1636 \left[\frac{kg}{m^3}\right]\end{aligned}$$

El volumen aplicado viene por el rodillo utilizado al pintar y las dimensiones de la placa (5 [cm] x 10 [cm]).

$$V_{aplicado} = 5[cm] \cdot 10[cm] \cdot 40[\mu m] = 2 \cdot 10^{-7}[m^3]$$

Por ende, la masa aplicada será:

$$M_{aplicada} = \rho_{mezcla} \cdot V_{aplicado} = 3,27 \cdot 10^{-4} = 0,327 [g]$$

De dicha masa, el 9% corresponde a catalizador:

$$M_{catalizador} = 0,09 \cdot 0,327 [g] = 0,029 [g]$$

Finalmente, para estudiar el efecto de la cantidad de catalizador en la eliminación de NO se probó trabajar también con cantidades mayores en uno y dos órdenes de magnitud: 0,3 [g] y 3 [g].

### C.2. Condiciones de Operación de los distintos ensayos.

Las condiciones de humedad relativa y temperatura en los ensayos de abatimiento de NO para catalizador en polvo y los distintos revestimientos, se muestra en las tablas a continuación.

Tabla 13. Condiciones de Operación para el Catalizador en Polvo de la Figura 38.

Ensayo	Condiciones	Masa Catalizador [g]		
		0,03	0,3	3
Cristal 870 [ppm]	HR [%]	35	N.A.	43
	T [°C]	24	N.A.	24
Cristal 1800 [ppm]	HR [%]	31	33	47
	T [°C]	25	25	20
Sachtleben 870 [ppm]	HR [%]	30	N.A.	53
	T [°C]	24	N.A.	24
Sachtleben 1800 [ppm]	HR [%]	36	30	47
	T [°C]	22	25	20
Evonik 870 [ppm]	HR [%]	48	N.A.	43
	T [°C]	24	N.A.	24
Evonik 1800 [ppm]	HR [%]	30	33	47
	T [°C]	26	20	20
Eficity	HR [%]	N.A.	41	N.A.
	T [°C]	N.A.	24	N.A.

Tabla 14. Condiciones de Operación para el Catalizador en Polvo de la la Figura 39.

Ensayo	Condiciones	Masa Catalizador [g]	
		0,03	3
Cristal. 1 <sup>er</sup> uso.	HR [%]	31	47
	T [°C]	25	20
Cristal. 2 <sup>o</sup> uso.	HR [%]	No registrado	
	T [°C]	24	24
Sachtleben. 1 <sup>er</sup> uso.	HR [%]	36	47
	T [°C]	22	20
Sachtleben. 2 <sup>o</sup> uso.	HR [%]	No registrado	
	T [°C]	24	24
Evonik. 1 <sup>er</sup> uso.	HR [%]	30	47
	T [°C]	26	20
Evonik. 2 <sup>o</sup> uso.	HR [%]	No registrado	
	T [°C]	24	24

Tabla 15. Condiciones de Operación para los revestimientos de la Figura 40.

Ensayo	Condición	Nieve Opaco 9% UV5	Blanco Nieve 15% UV5	Nieve Opaco 9% UV16	Tricolor 9% UV16	Blanco Nieve 15% UV16	Barniz Incoloro 9% UV16
Cristal	HR [%]	43	59	45	35	29	35
	T [°C]	20	17	19	20	20	19
Sachtleben	HR [%]	41	52	40	30	38	34
	T [°C]	22	18	21	22	18	20
Evonik	HR [%]	41	53	56	37	30	36
	T [°C]	22	18	18	18	20	20

### C.3. Envejecimiento por Luz UV

Los resultados obtenidos en la prueba de envejecimiento por luz UV se presentan a continuación, donde se puede apreciar cómo evoluciona el brillo a través del tiempo. La pintura base no contiene catalizador, mientras que las demás tienen entre un 3-9% en peso de catalizador, como se presenta en el título de cada figura.

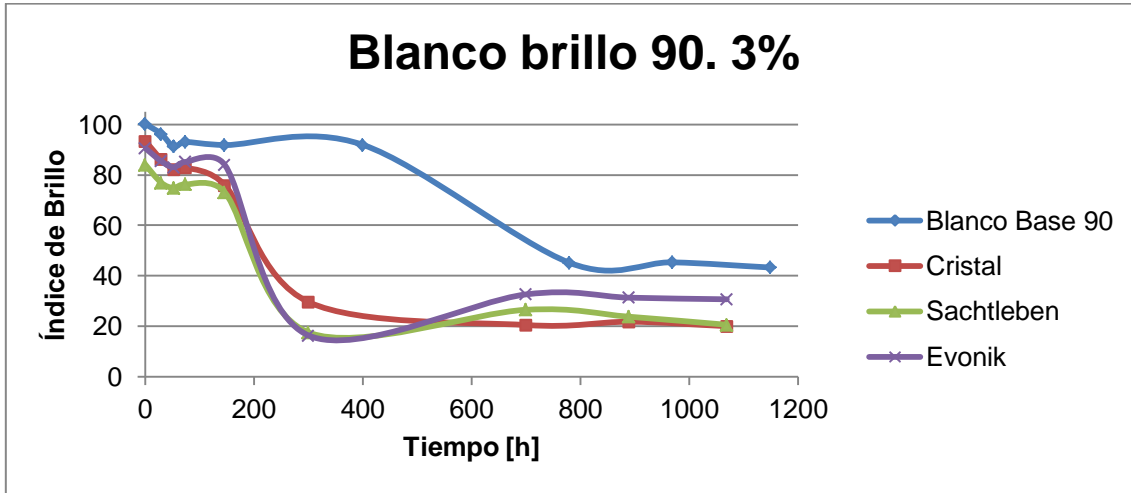


Figura 52. Evolución del brillo en pintura blanca 90 al 3% w/w.

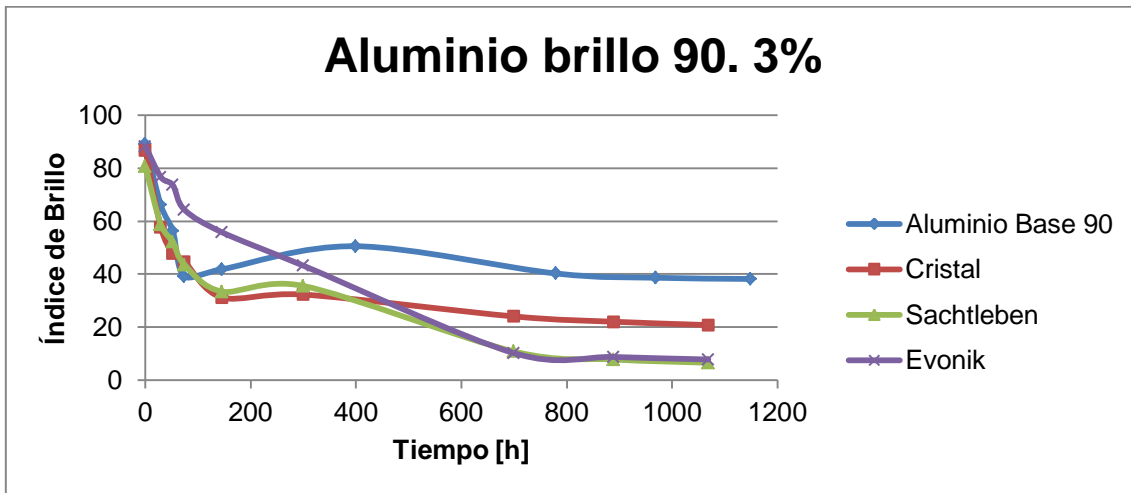


Figura 53. Evolución del brillo en pintura aluminio 90 al 3% w/w.

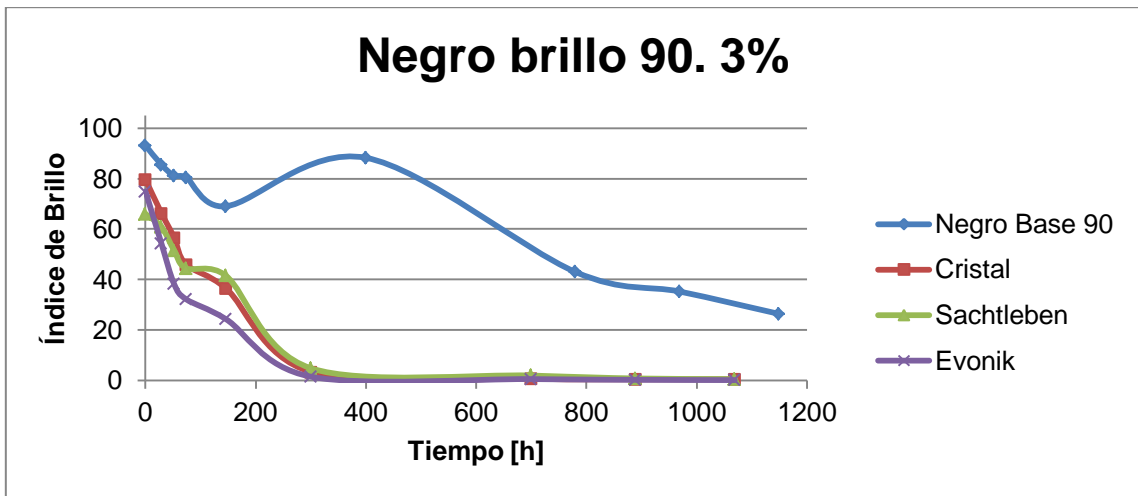


Figura 54. Evolución del brillo en pintura negra 90 al 3% w/w.

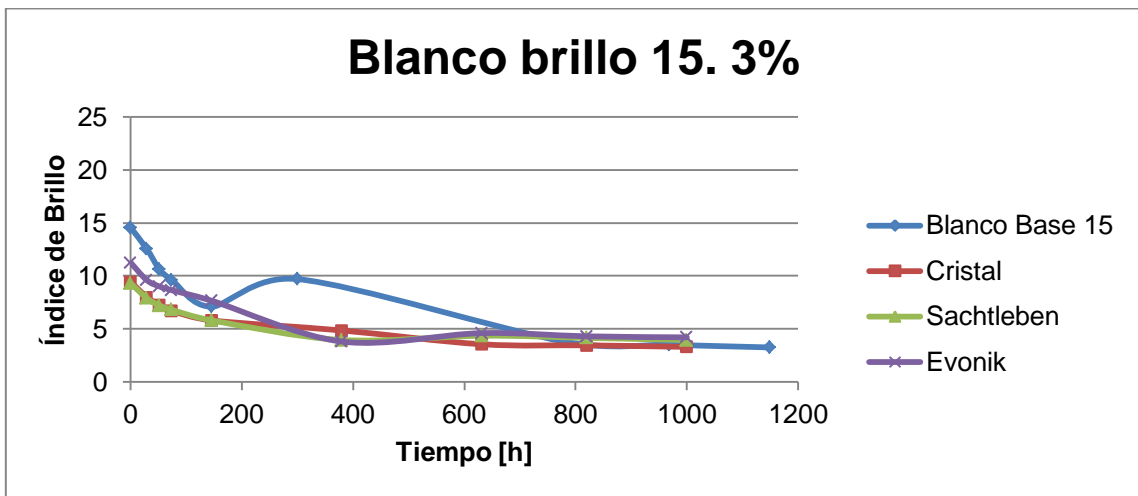


Figura 55. Evolución del brillo en pintura blanca 15 al 3% w/w.

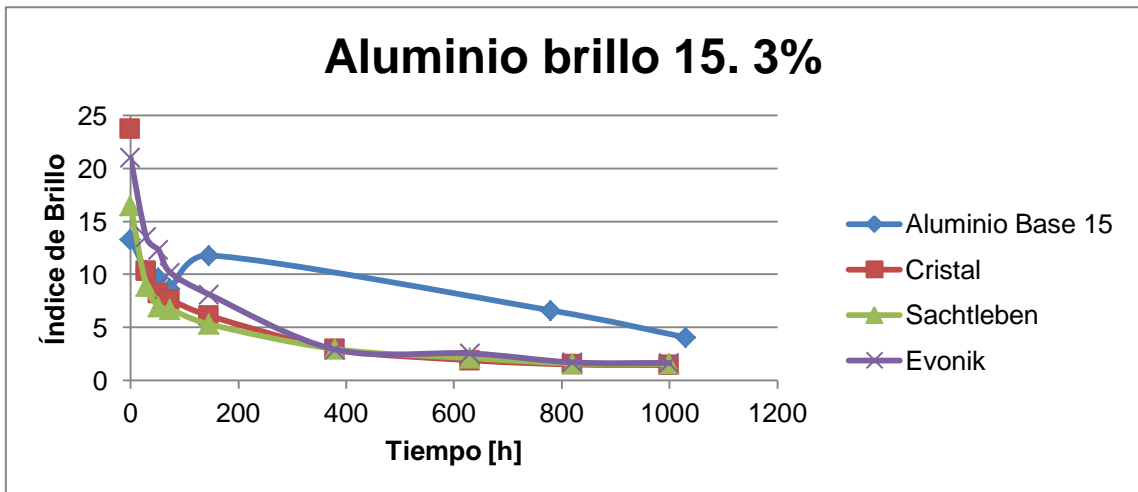


Figura 56. Evolución del brillo en pintura aluminio 15 al 3% w/w.

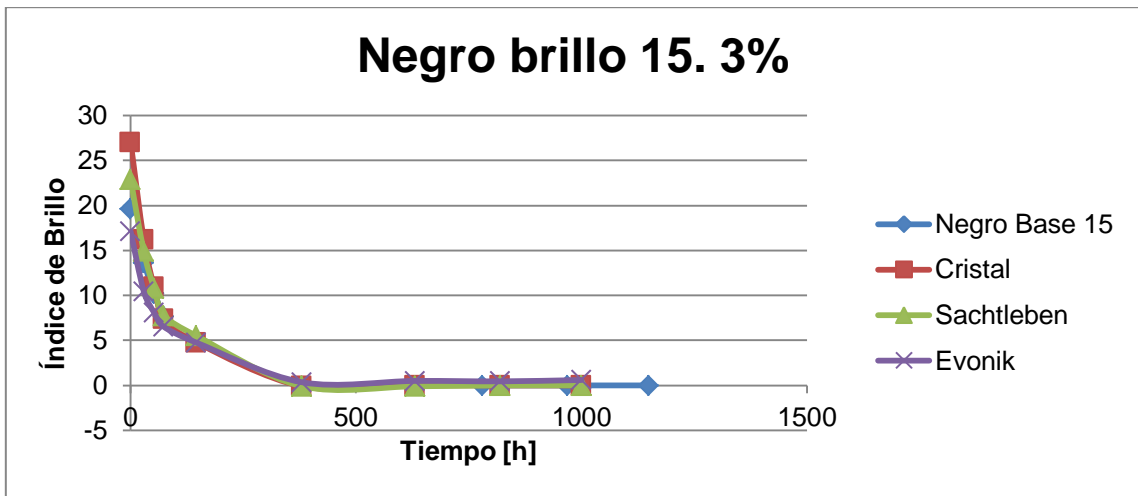


Figura 57. Evolución del brillo en pintura negra 15 al 3% w/w.

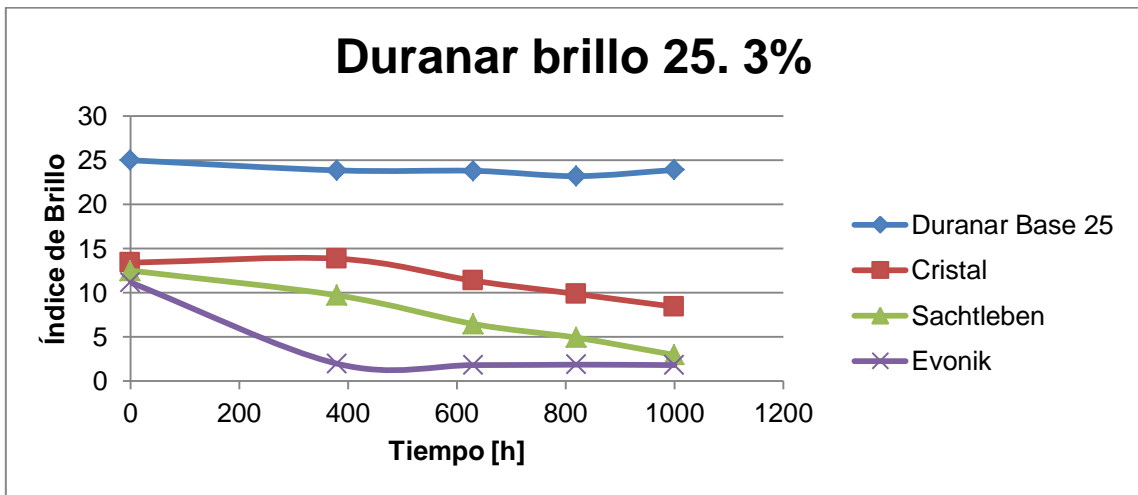


Figura 58. Evolución del brillo en pintura duranar blanca 25 al 3% w/w.

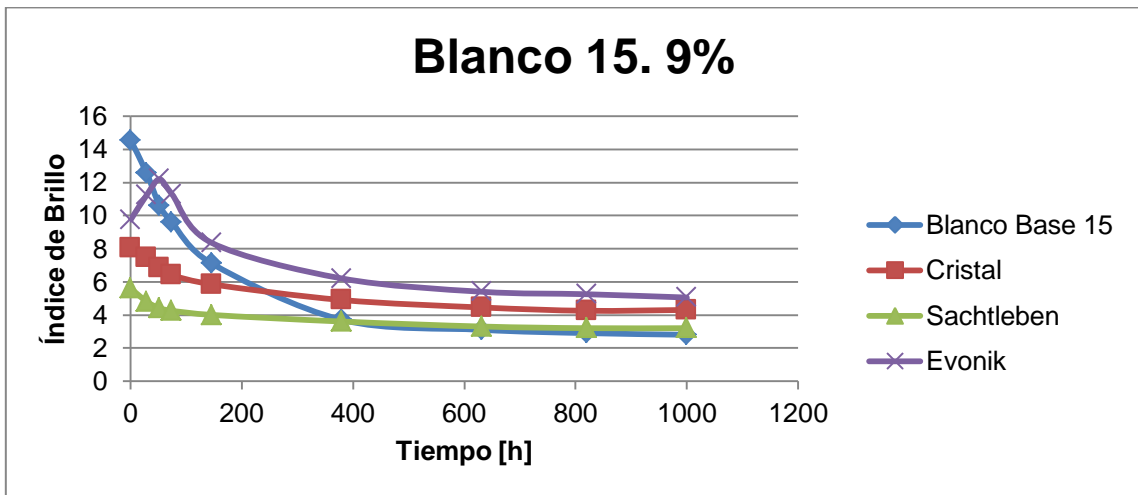


Figura 59. Evolución del brillo en pintura blanca 15 al 9% w/w.



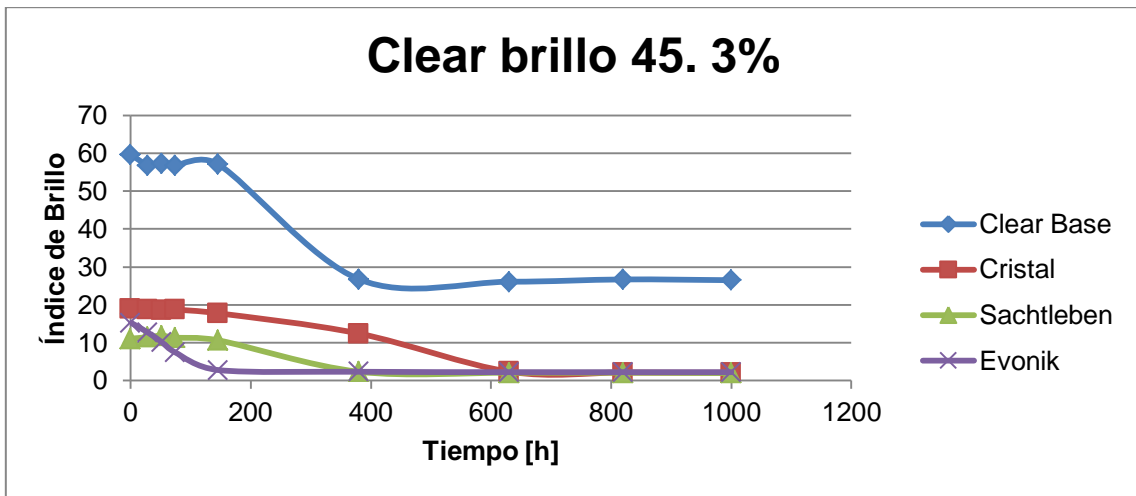


Figura 60. Evolución del brillo en barniz clear 45 al 3% w/w.

#### C.4. Curvas de remoción de NO

En esta sección se presentan todas las curvas obtenidas al realizar el ensayo de remoción de NO. En éstas se aprecia un cambio en la concentración de NO debido al encendido de la luz UV y luego otra variación debido al apagado de la luz UV.

Es posible distinguir en cada figura una línea azul (“NO”) con la concentración real medida por el analizador a la salida del reactor y una línea roja (“Línea Base”) correspondiente a la concentración teórica de alimentación a la entrada del reactor, según la proporción de los flujos alimentados.

##### a. Ensayos sin catalizador.

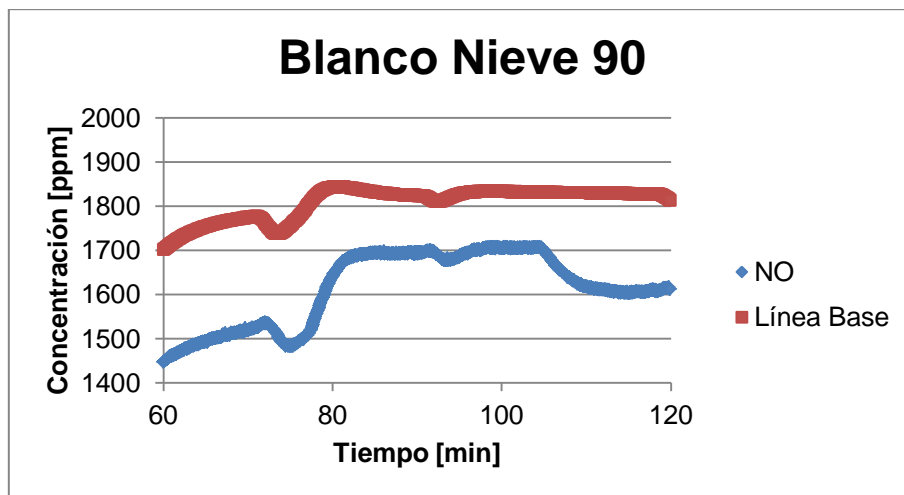


Figura 61. Curva NO para pintura Blanco Nieve (sin catalizador).

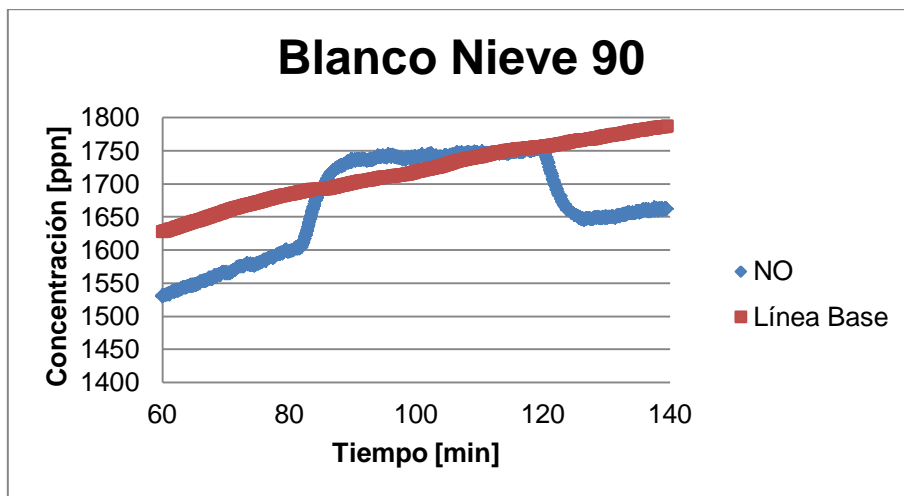


Figura 62. Curva NO para el reactor vacío (sin placa ni catalizador).

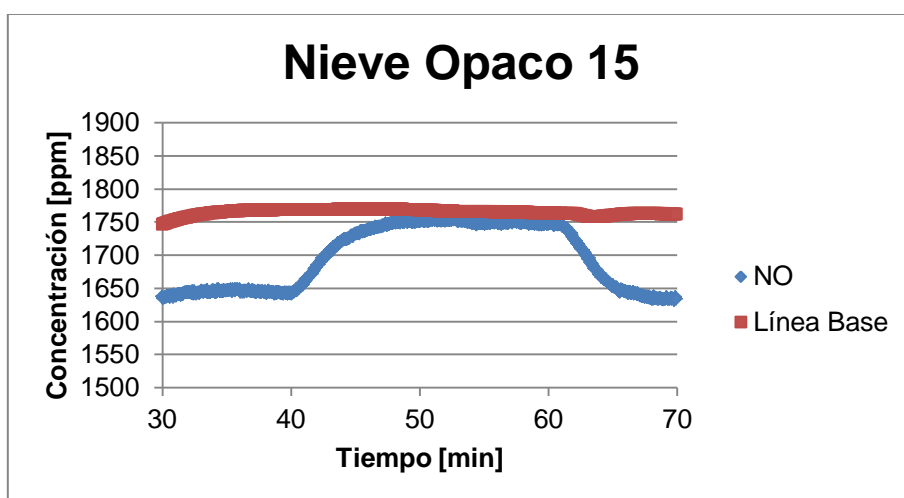


Figura 63. Curva NO para pintura Nieve Opaco (sin catalizador).

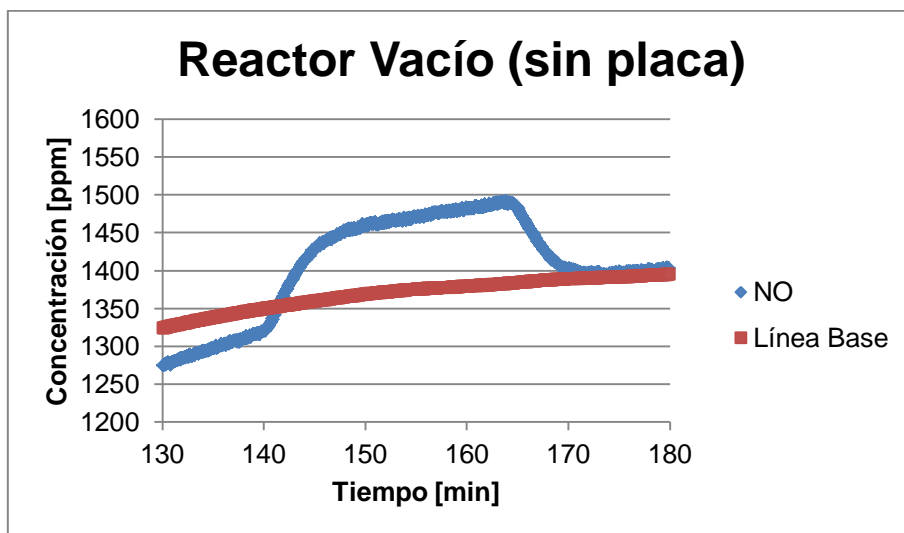


Figura 64. Curva NO para el reactor vacío (sin placa ni catalizador).

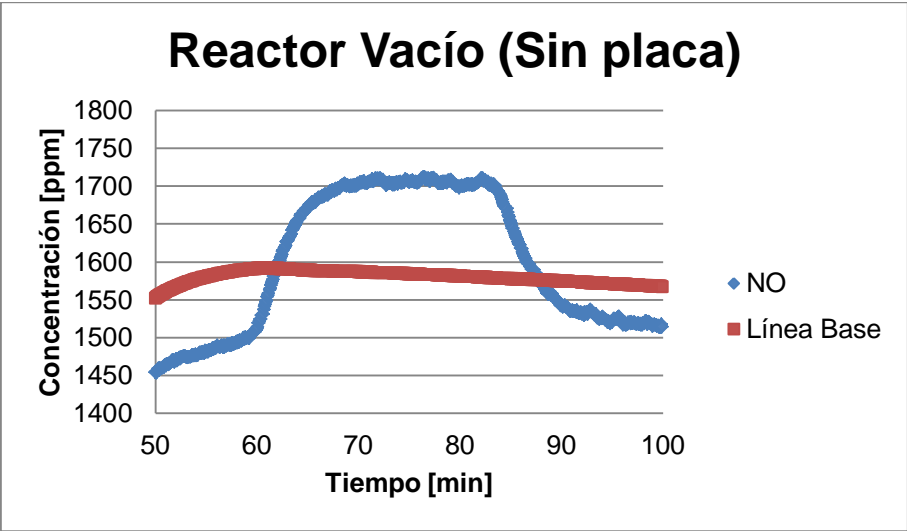


Figura 65. Curva NO para el reactor vacío (sin placa ni catalizador).

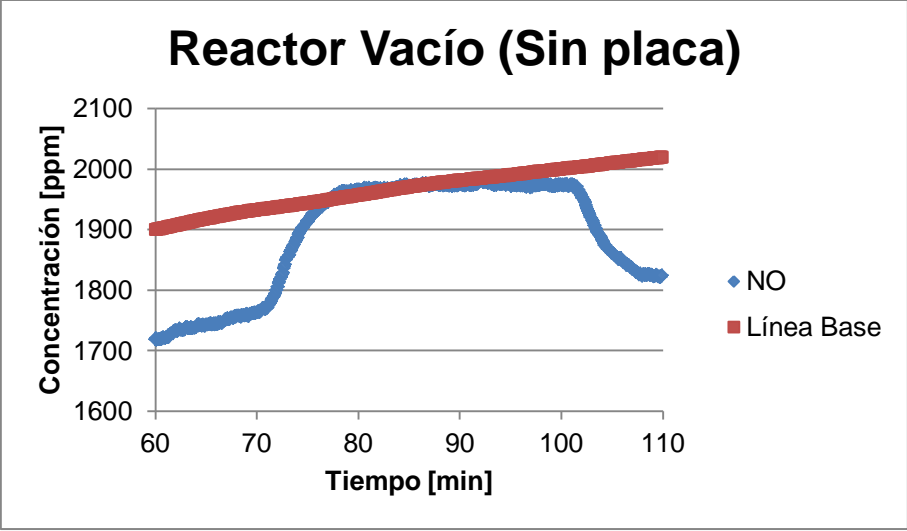


Figura 66. Curva NO para el reactor vacío (sin placa ni catalizador).

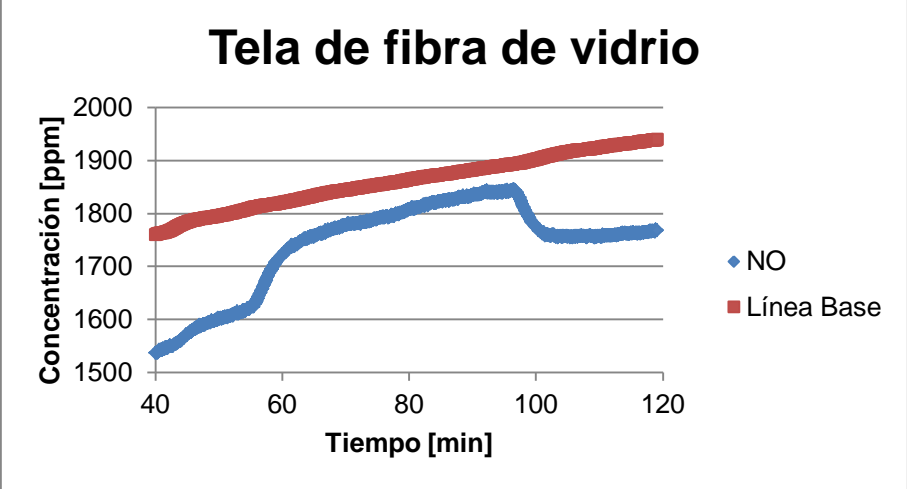


Figura 67. Curva NO para Tela de fibra de vidrio (sin catalizador)

b. Distintos revestimientos

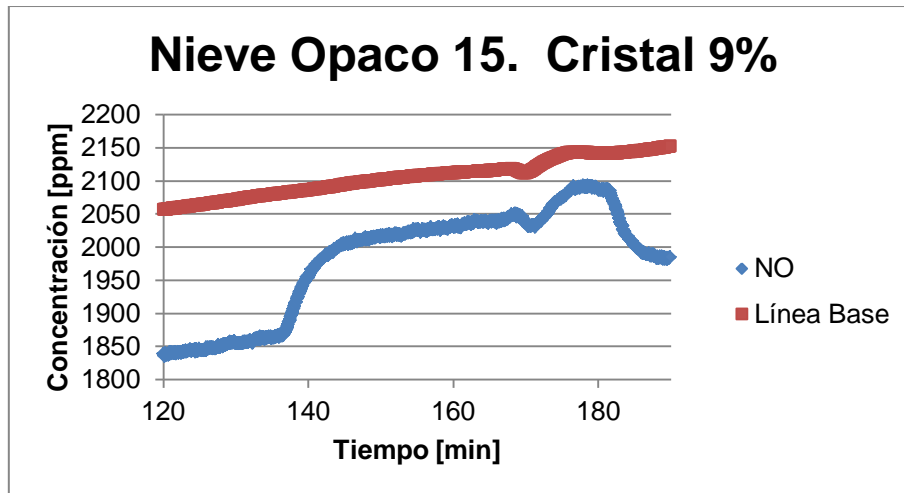


Figura 68. Curva NO para pintura Nieve Opaco con 9% Cristal. Activación UV: 5 [h].

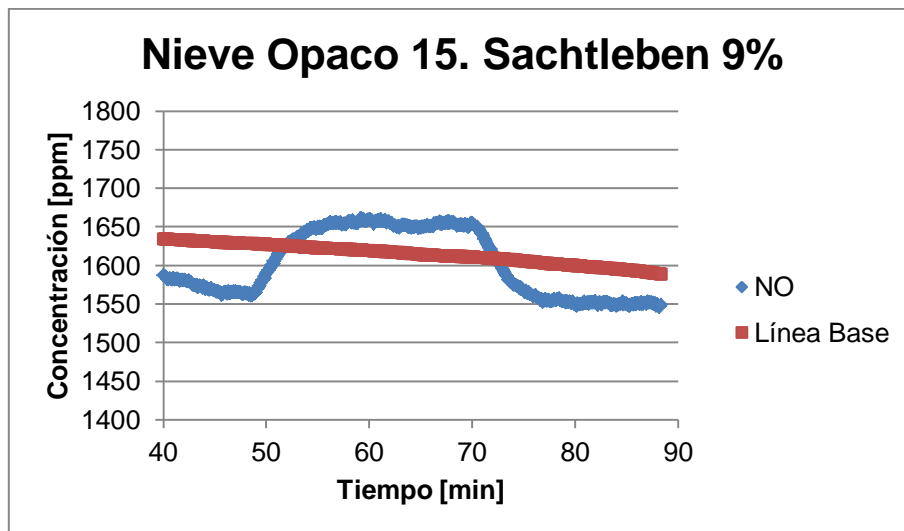


Figura 69. Curva NO para pintura Nieve Opaco con 9% Sachtleben. Activación UV: 5 [h].

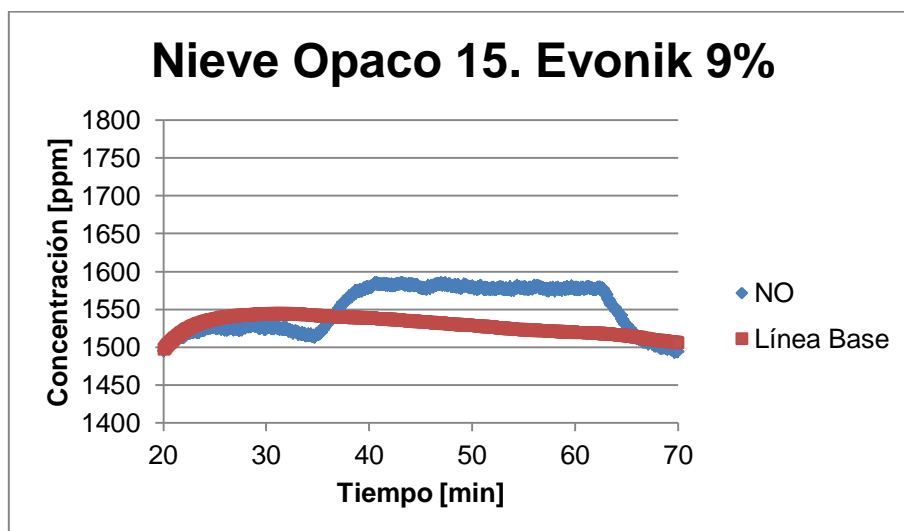


Figura 70. Curva NO para pintura Nieve Opaco con 9% Evonik. Activación UV: 5 [h].

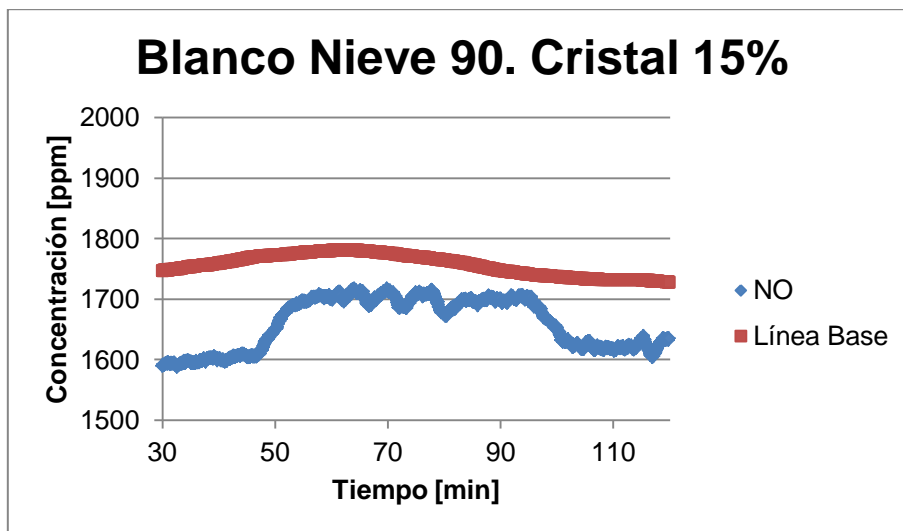


Figura 71. Curva NO para pintura Blanco Nieve con 9% Cristal. Activación UV: 5 [h].

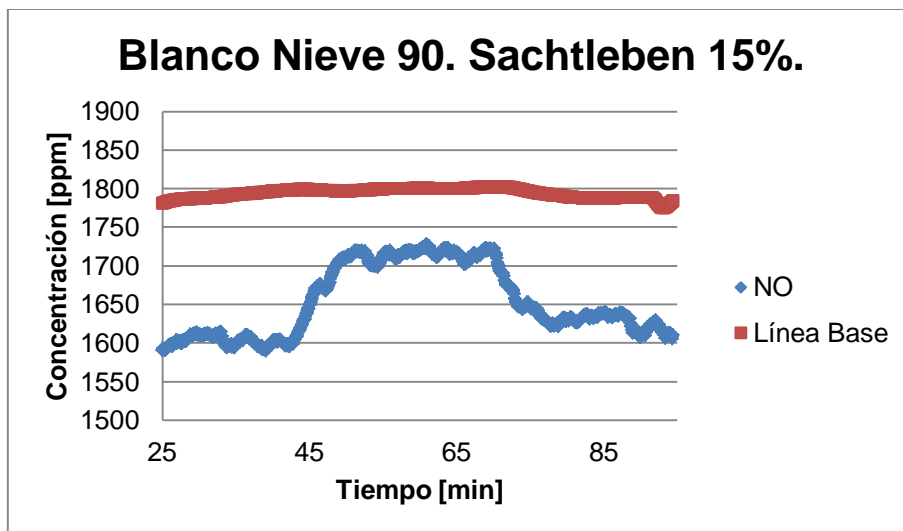


Figura 72. Curva NO para pintura Blanco Nieve con 9% Sachtleben. Activación UV: 5 [h].

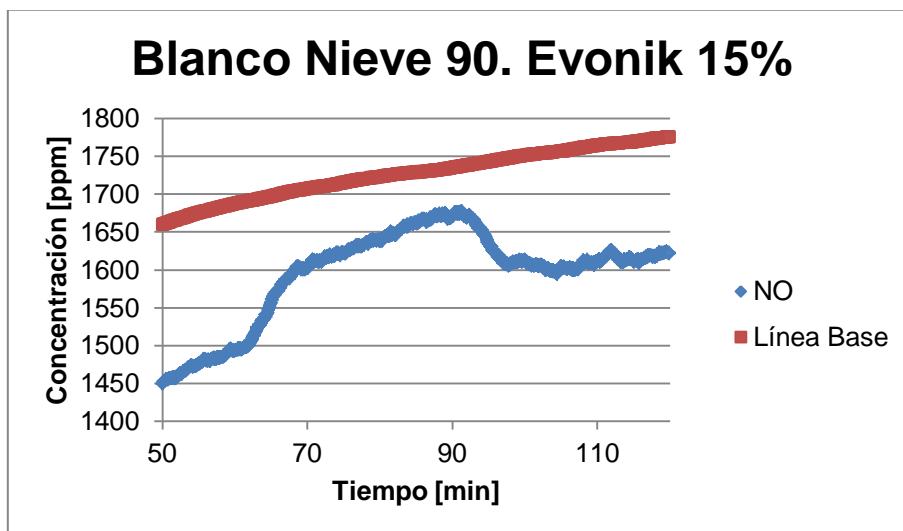


Figura 73. Curva NO para pintura Blanco Nieve con 9% Evonik. Activación UV: 5 [h].

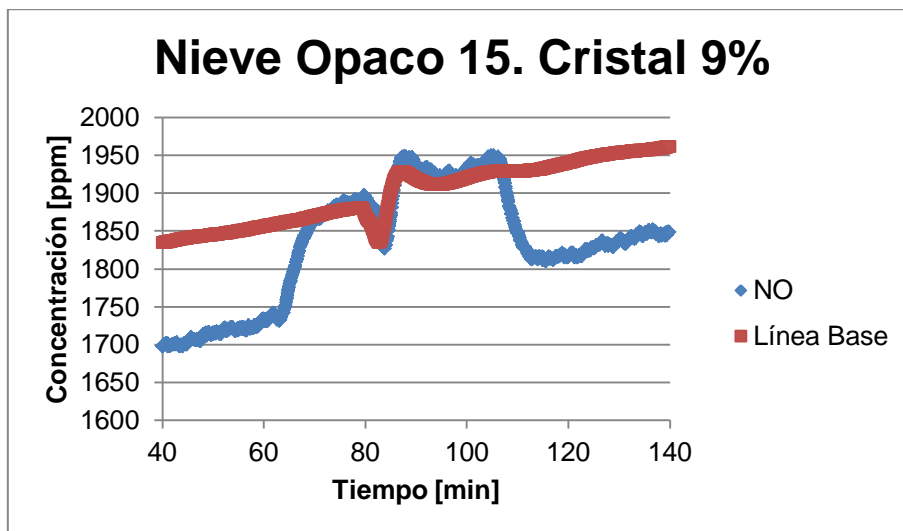


Figura 74. Curva NO para pintura Nieve Opaco con 9% Cristal. Activación UV: 16 [h].

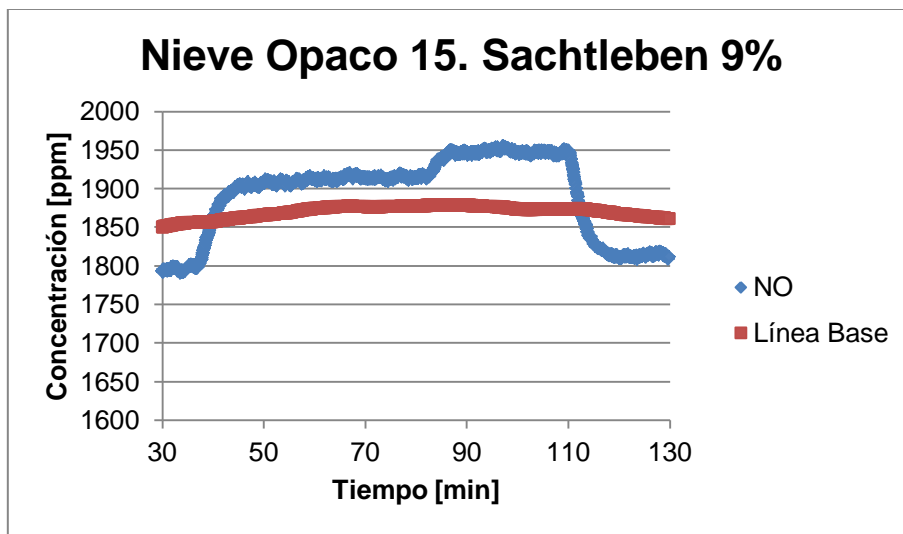


Figura 75. Curva NO para pintura Nieve Opaco con 9% Sachtleben. Activación UV: 16 [h].

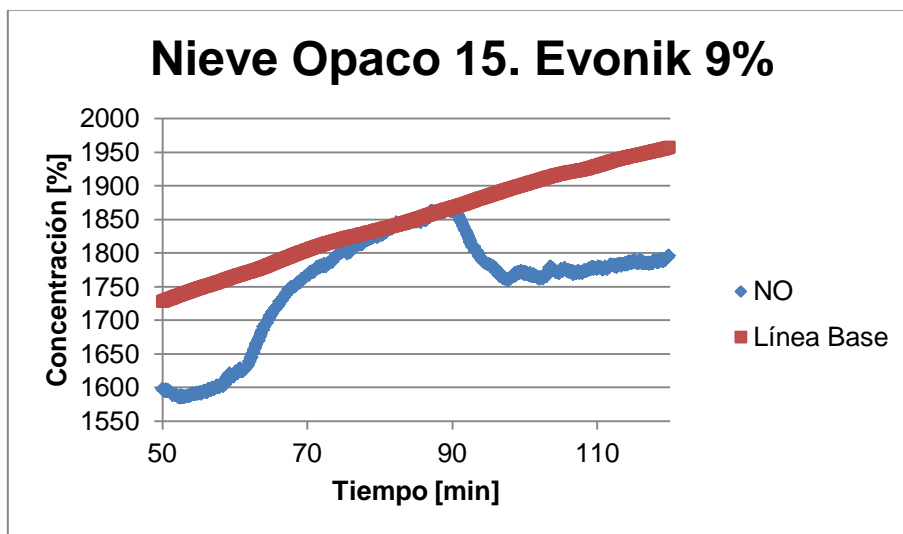


Figura 76. Curva NO para pintura Nieve Opaco con 9% Evonik. Activación UV: 16 [h].

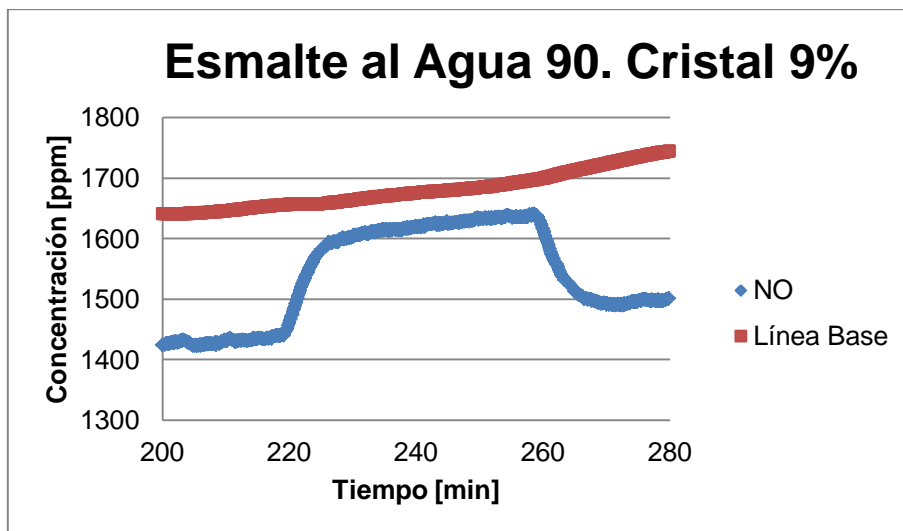


Figura 77. Curva NO para pintura Esmalte al agua blanca con 9% Cristal. Activación UV: 16 [h].

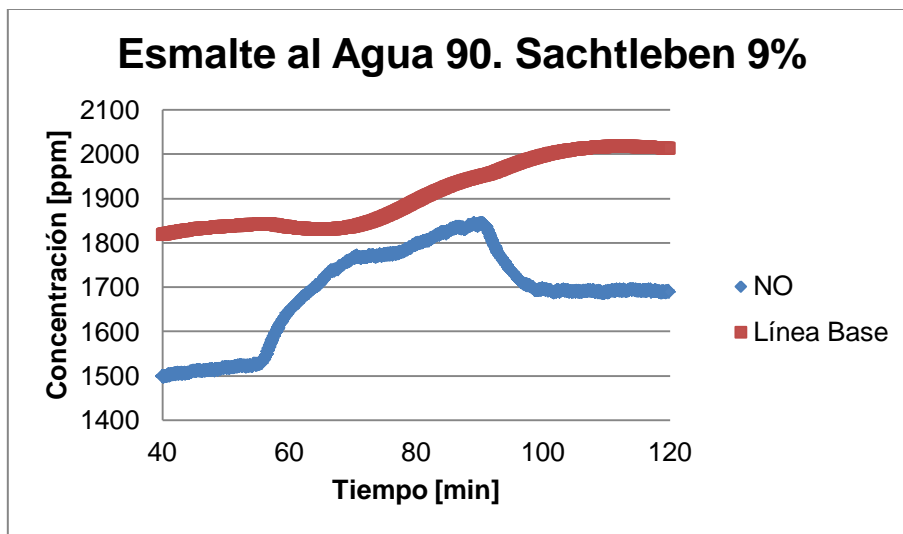


Figura 78. Curva NO para pintura Esmalte al agua blanca con 9% Sachtleben. Activación UV: 16 [h].

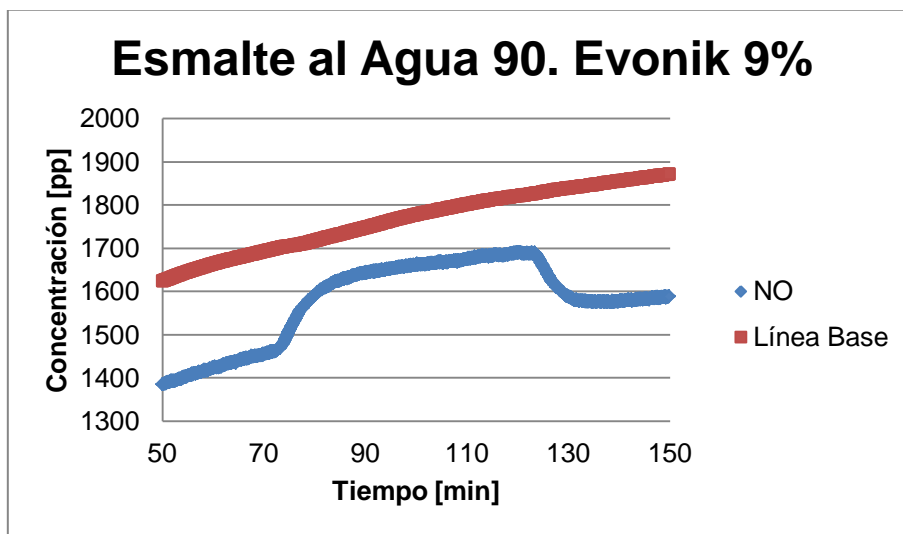


Figura 79. Curva NO para pintura Esmalte al agua blanca con 9% Evonik. Activación UV: 16 [h].

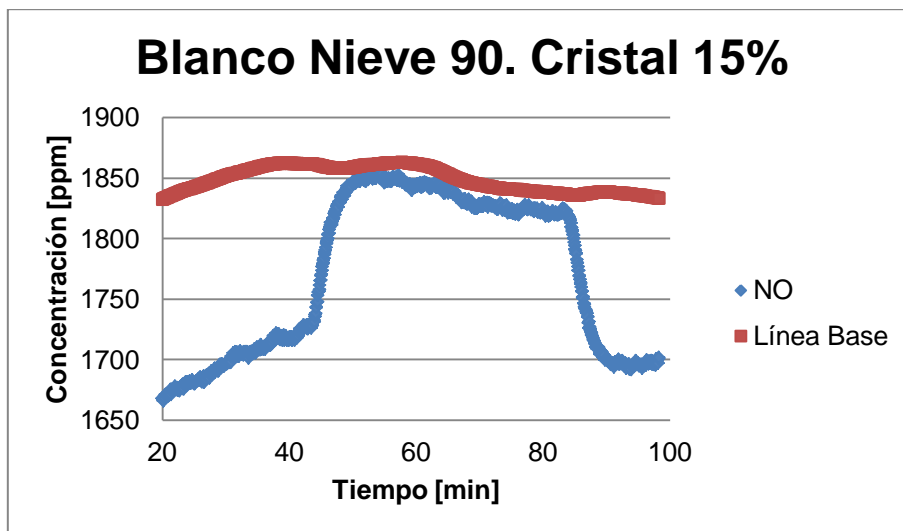


Figura 80. Curva NO para pintura Blanco Nieve con 15% Cristal. Activación UV: 16 [h].

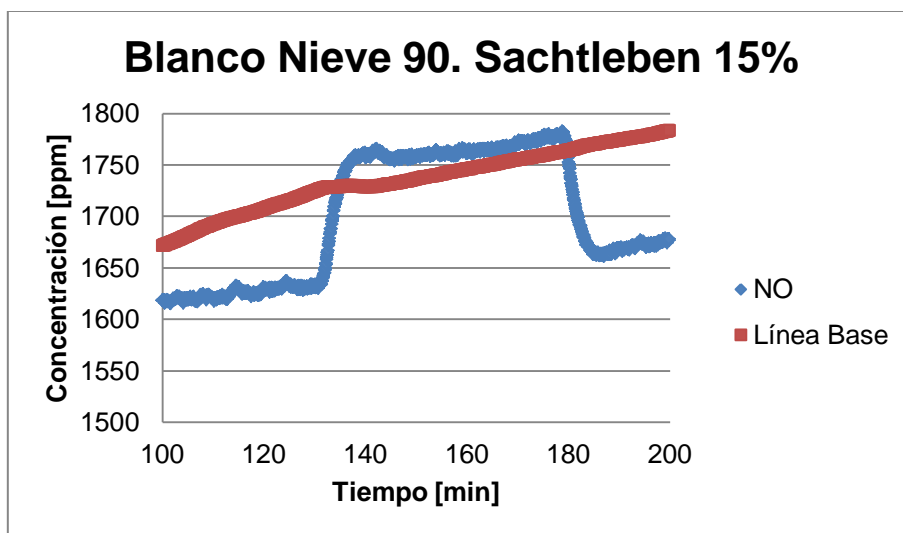


Figura 81. Curva NO para pintura Blanco Nieve con 15% Sachtleben. Activación UV: 16 [h].

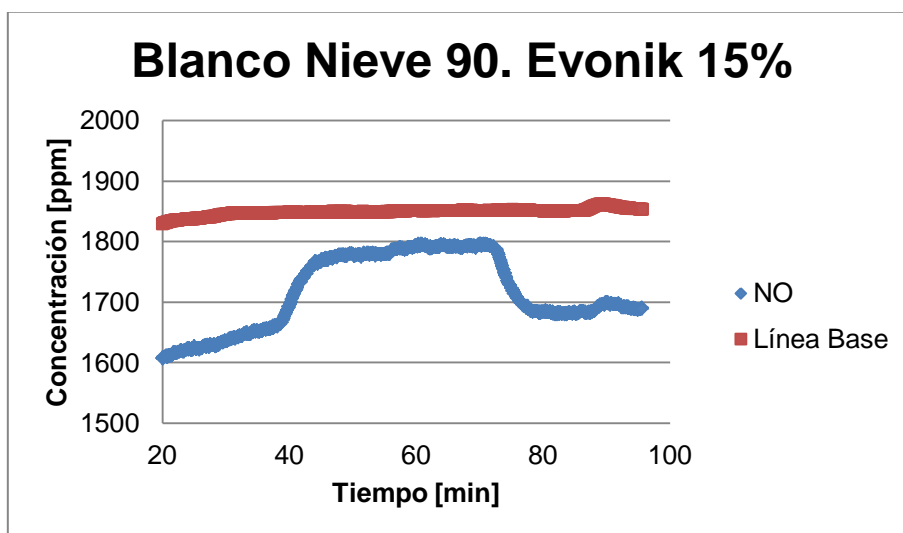


Figura 82. Curva NO para pintura Blanco Nieve con 15% Evonik. Activación UV: 16 [h].



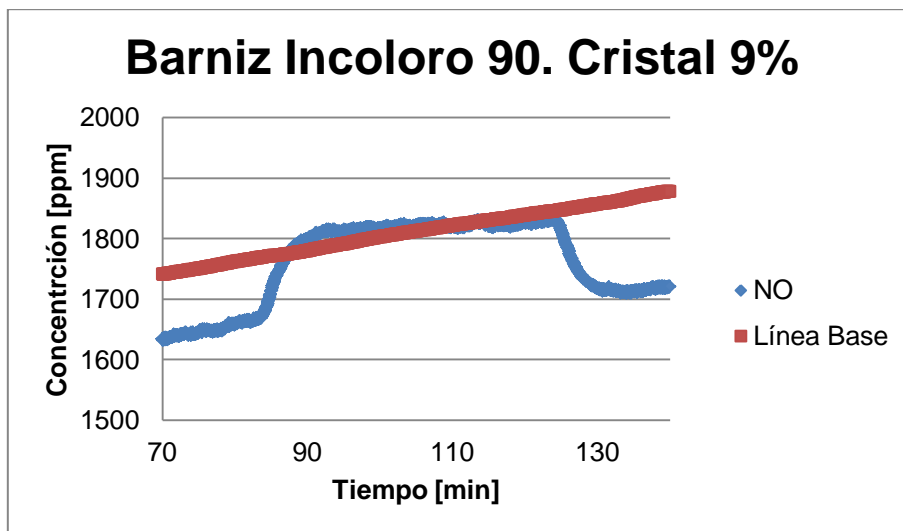


Figura 83. Curva NO para barniz incoloro con 9% Cristal sobre placa negra. Activación UV: 16 [h].

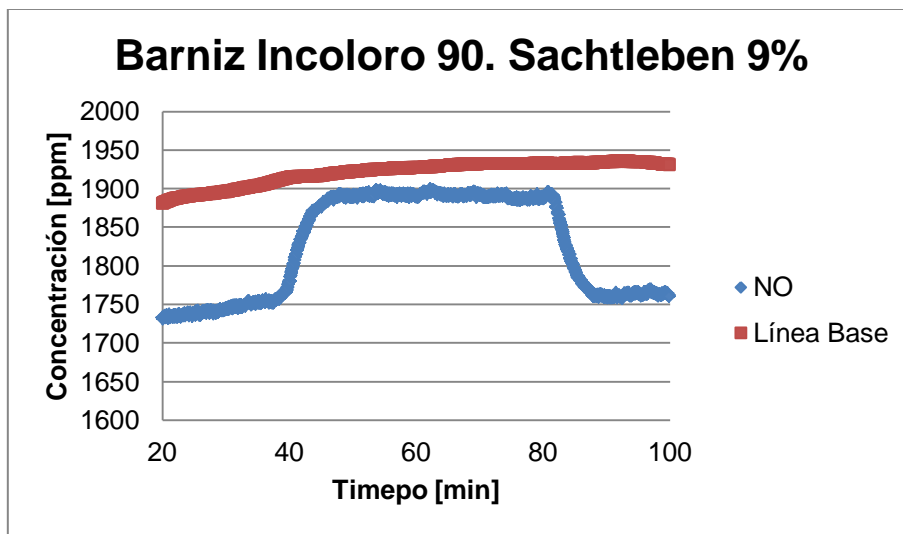


Figura 84. Curva NO para barniz incoloro con 9% Sachtleben sobre placa negra. Activación UV: 16 [h].

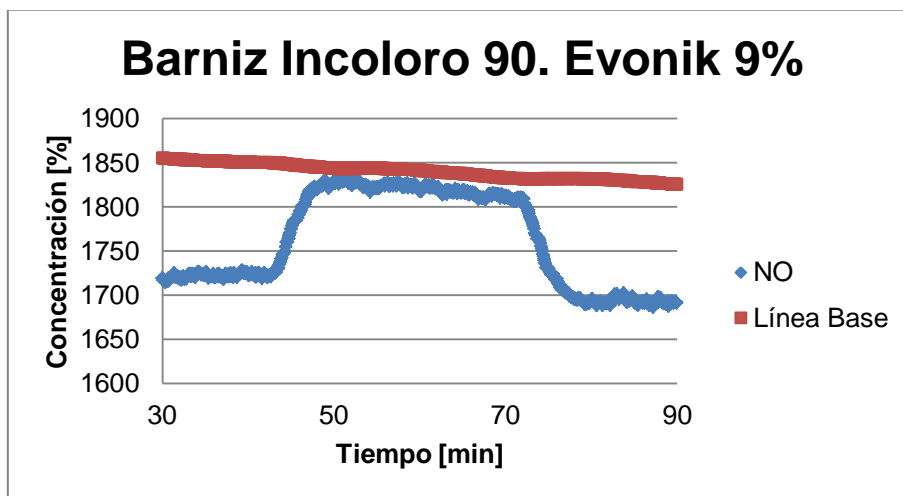


Figura 85. Curva NO para barniz incoloro con 9% Evonik sobre placa negra. Activación UV: 16 [h].

### c. Catalizadores en polvo

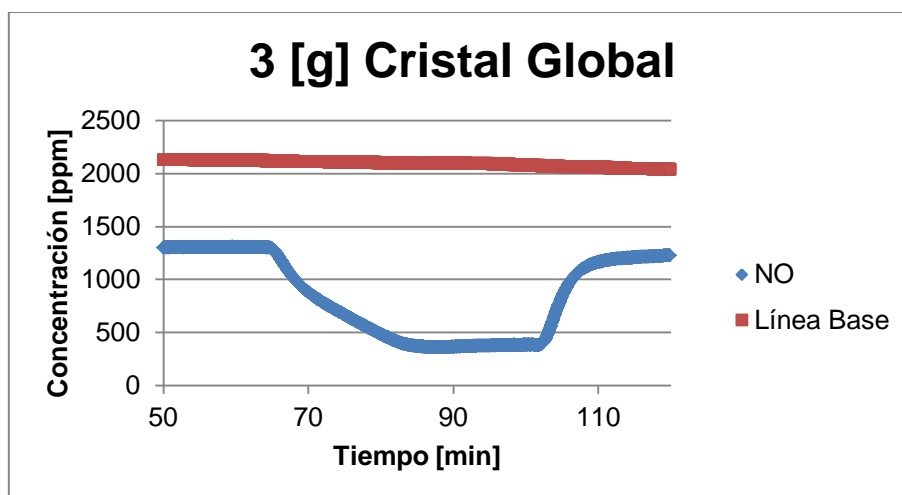


Figura 86. Curva NO para 3[g] catalizador Cristal. Activación UV: 16 [h].

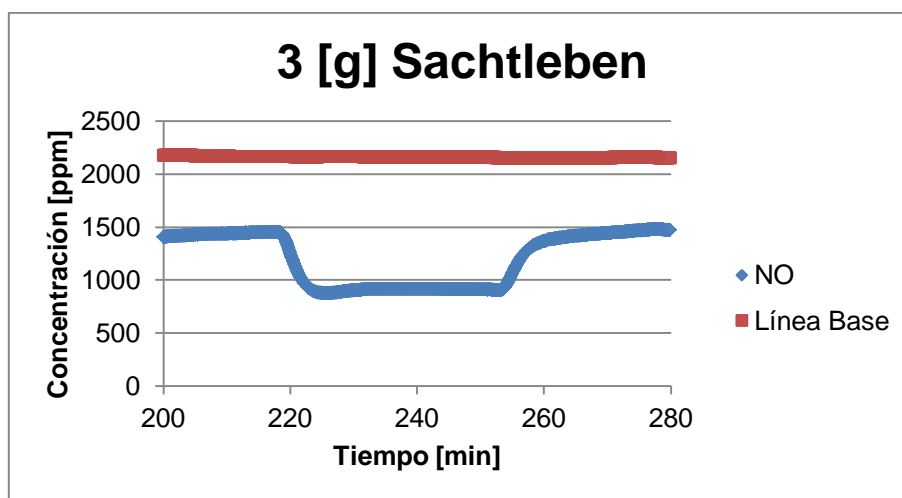


Figura 87 Curva NO para 3[g] catalizador Sachtleben. Activación UV: 16 [h].

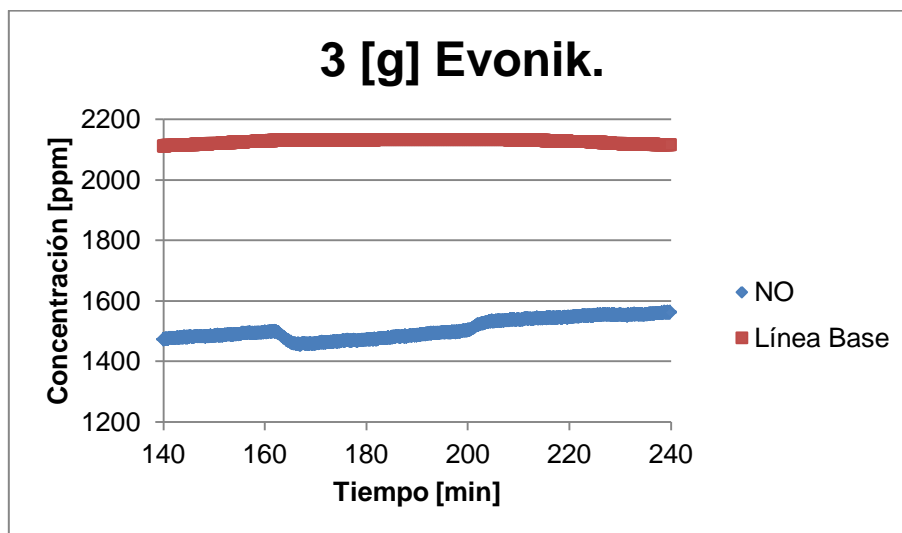


Figura 88. Curva NO para 3[g] catalizador Evonik. Activación UV: 16 [h].

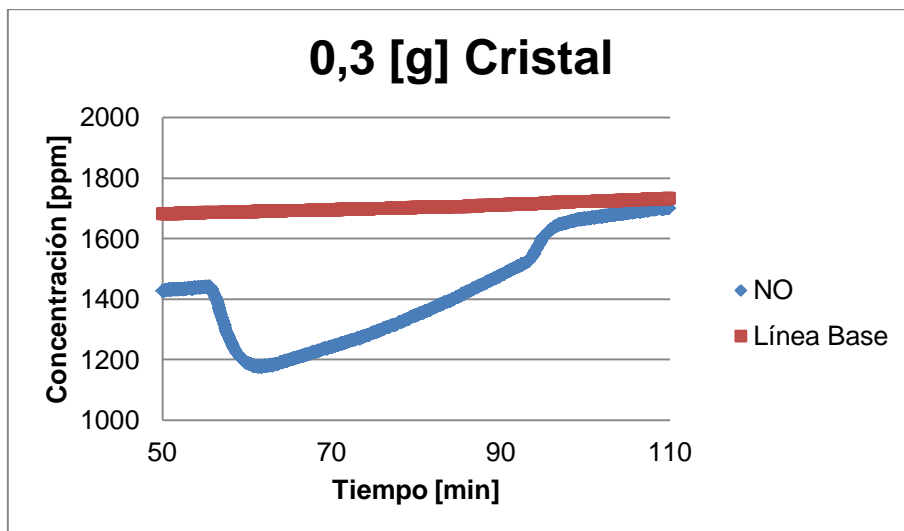


Figura 89. Curva NO para 0,3[g] catalizador Cristal. Activación UV: 16 [h].

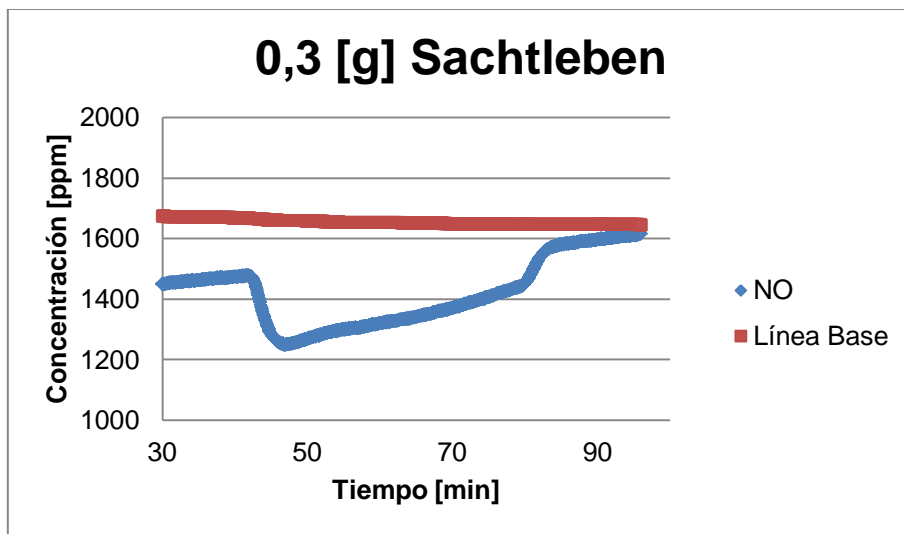


Figura 90. Curva NO para 0,3[g] catalizador Sachtleben. Activación UV: 16 [h].

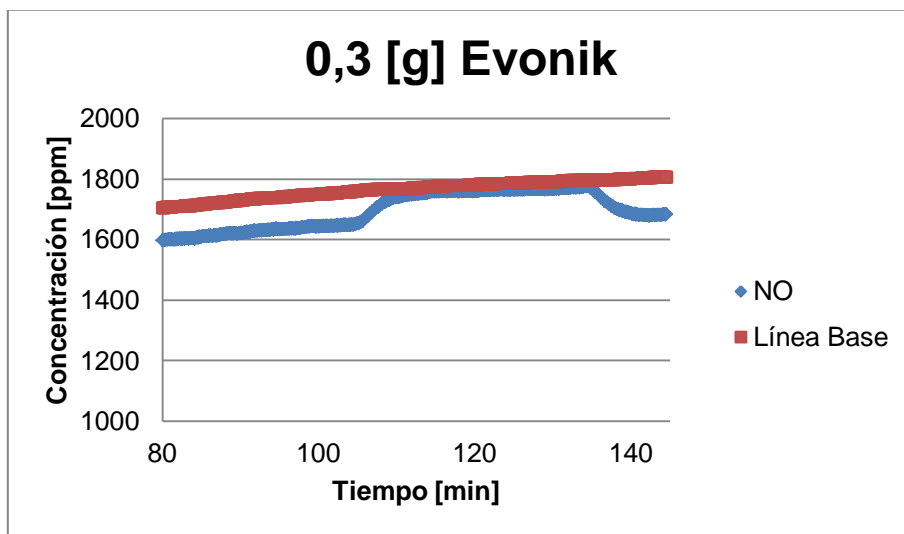


Figura 91. Curva NO para 0,3[g] catalizador Evonik. Activación UV: 16 [h].

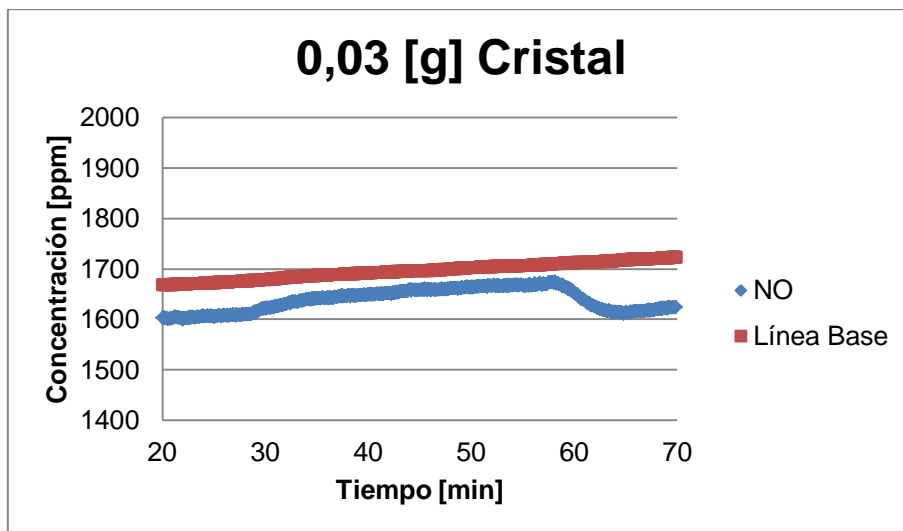


Figura 92. Curva NO para 0,03[g] catalizador Cristal. Activación UV: 16 [h].

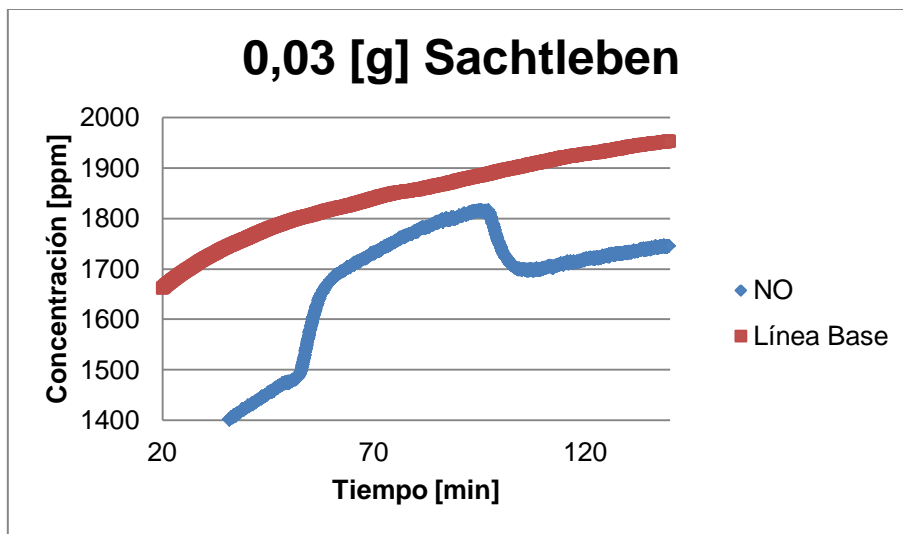


Figura 93. Curva NO para 0,03[g] catalizador Sachtleben. Activación UV: 16 [h].

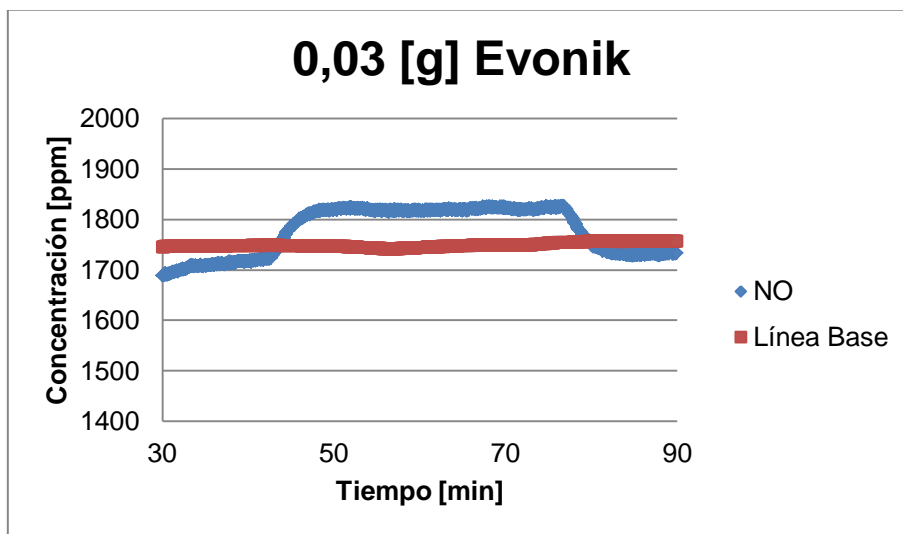


Figura 94. Curva NO para 0,03[g] catalizador Evonik. Activación UV: 16 [h].

d. Catalizador en polvo con alimentación de NO más baja.

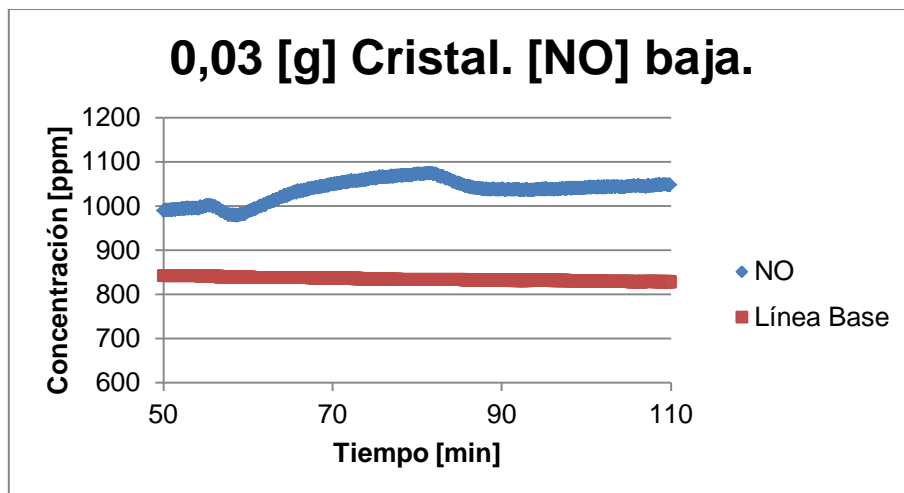


Figura 95. Curva NO para 0,03[g] catalizador Cristal. [NO]<1000 [ppm]. Activación UV: 16 [h].

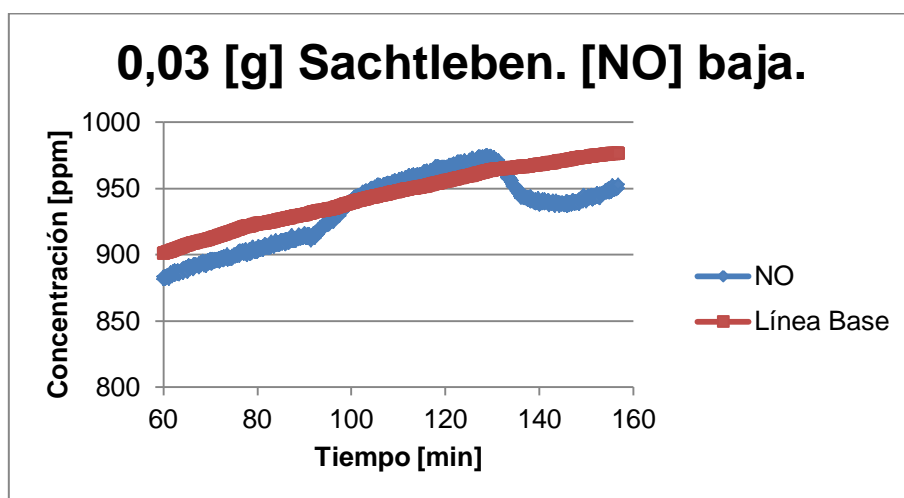


Figura 96. Curva NO para 0,03[g] catalizador Sachtleben. [NO]<1000 [ppm]. Activación UV: 16 [h].

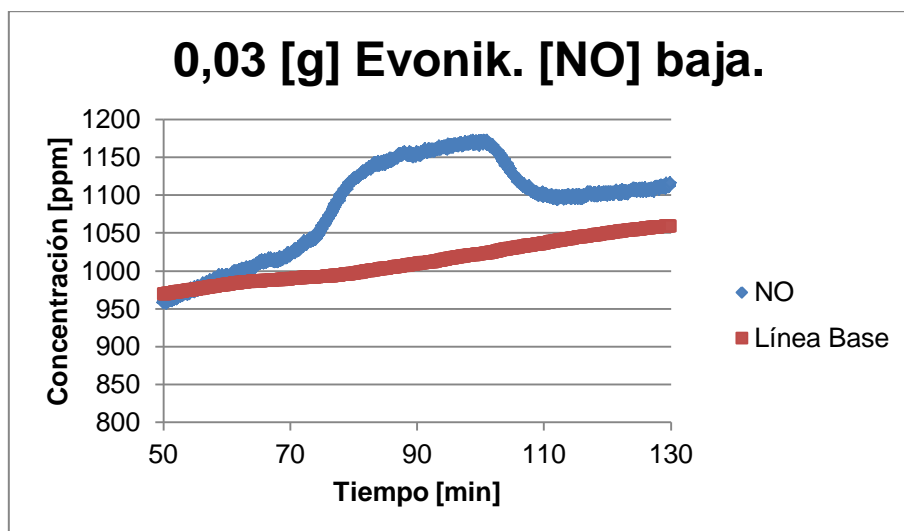


Figura 97. Curva NO para 0,03[g] catalizador Evonik. [NO]<1000 [ppm]. Activación UV: 16 [h].

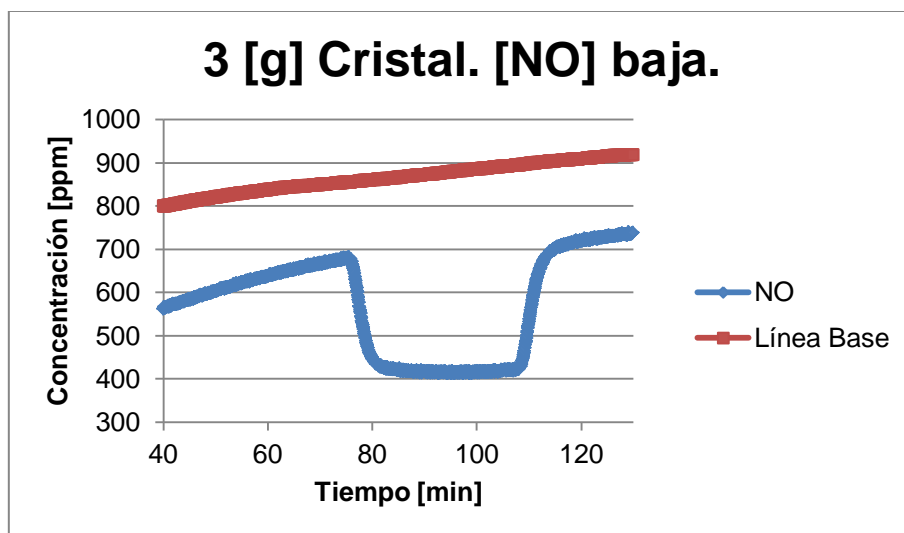


Figura 98. Curva NO para 3[g] catalizador Cristal. [NO]<1000 [ppm]. Activación UV: 16 [h].

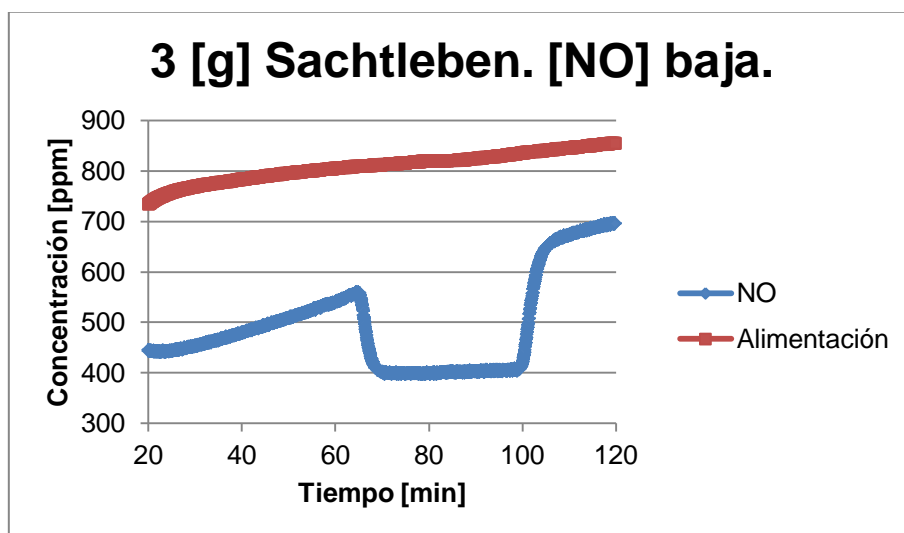


Figura 99. Curva NO para 3[g] catalizador Sachtleben. [NO]<1000 [ppm]. Activación UV: 16 [h].

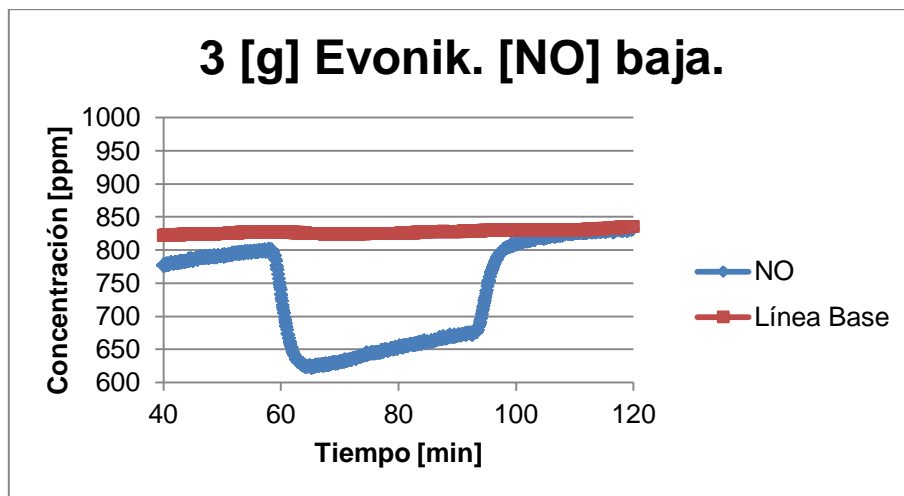


Figura 100. Curva NO para 3[g] catalizador Evonik. [NO]<1000 [ppm]. Activación UV: 16 [h].

**e. Catalizador en polvo sometido a dos ensayos consecutivos.**

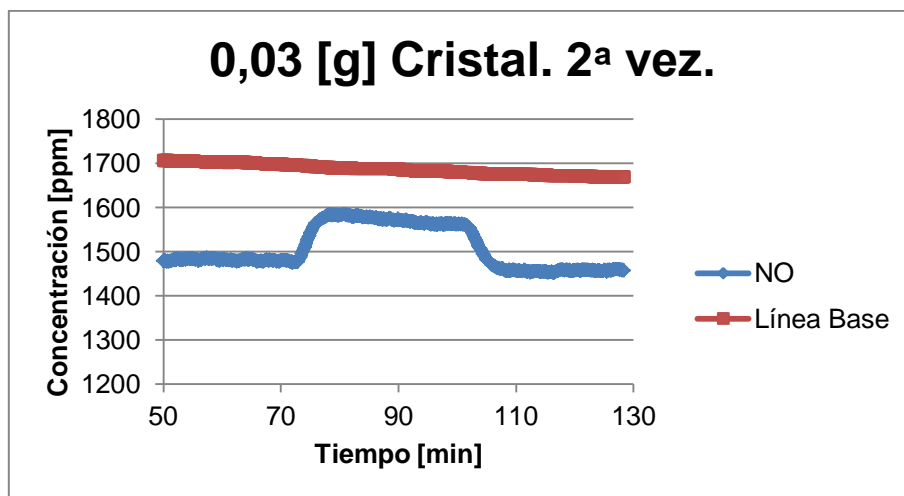


Figura 101. Curva NO para 0,03[g] catalizador Cristal. Masa usada por 2ª vez. Activación UV: 16 [h].

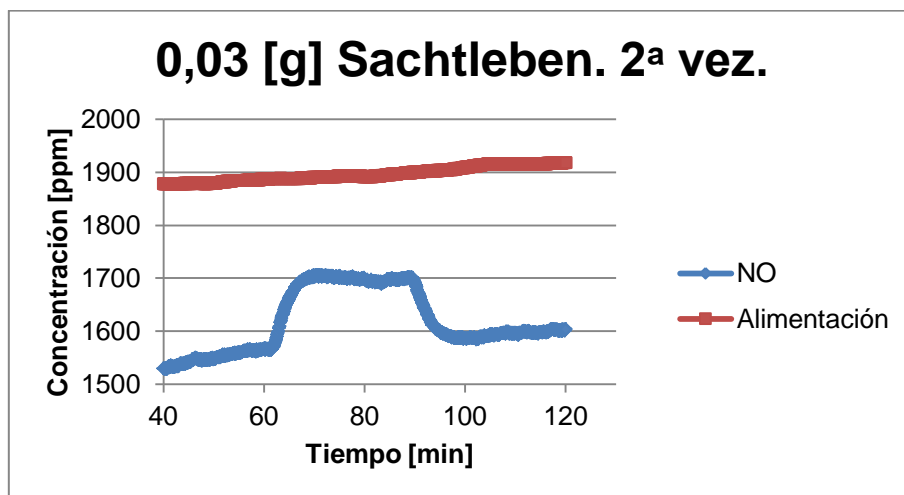


Figura 102. Curva NO para 0,03[g] catalizador Sachtleben. Masa usada por 2ª vez. Activación UV: 16 [h].

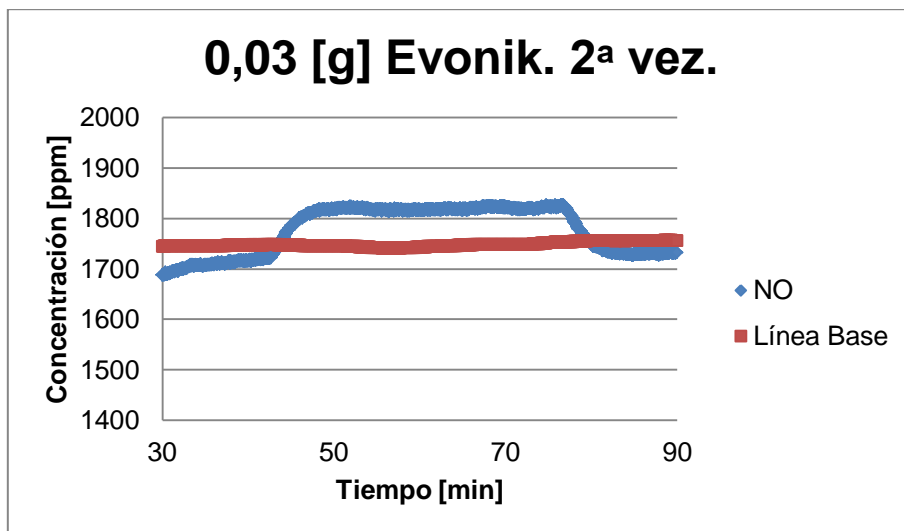


Figura 103. Curva NO para 0,03[g] catalizador Evonik. Masa usada por 2ª vez. Activación UV: 16 [h].

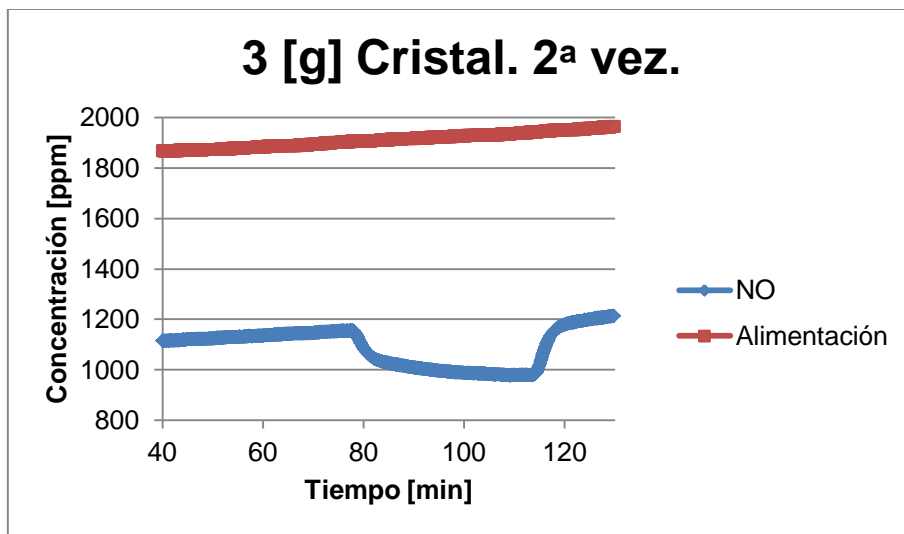


Figura 104. Curva NO para 3[g] catalizador Cristal. Masa usada por 2ª vez. Activación UV: 16 [h].

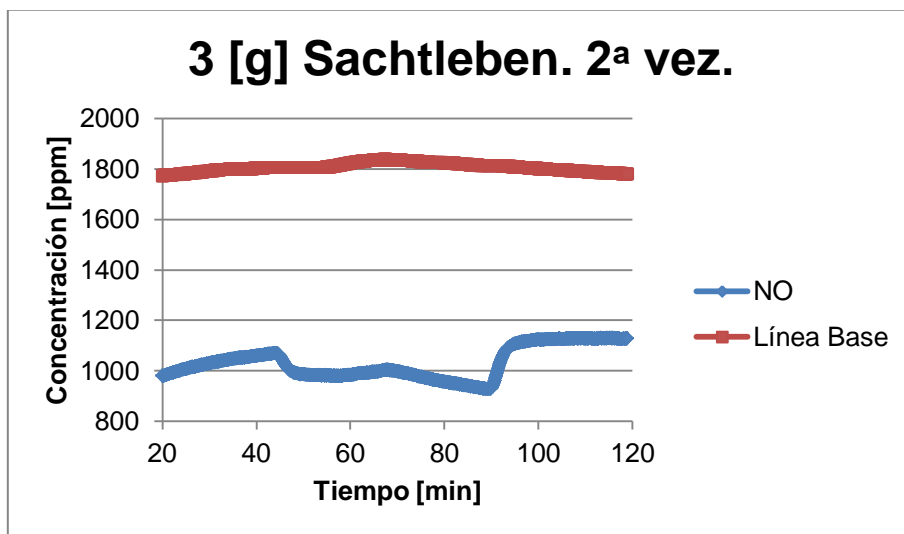


Figura 105. Curva NO para 3[g] catalizador Sachtleben. Masa usada por 2ª vez. Activación UV: 16 [h].



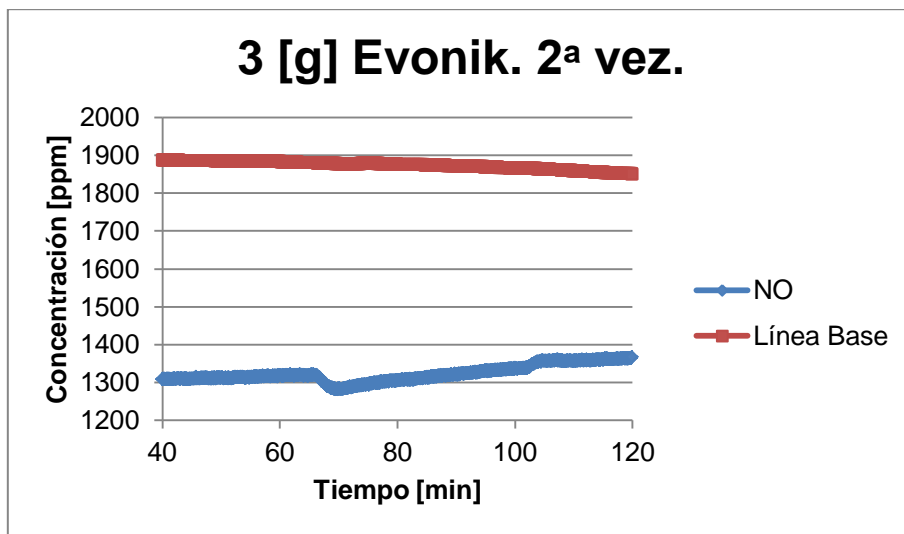


Figura 106. Curva NO para 3[g] catalizador Evonik. Masa usada por 2ª vez. Activación UV: 16 [h].

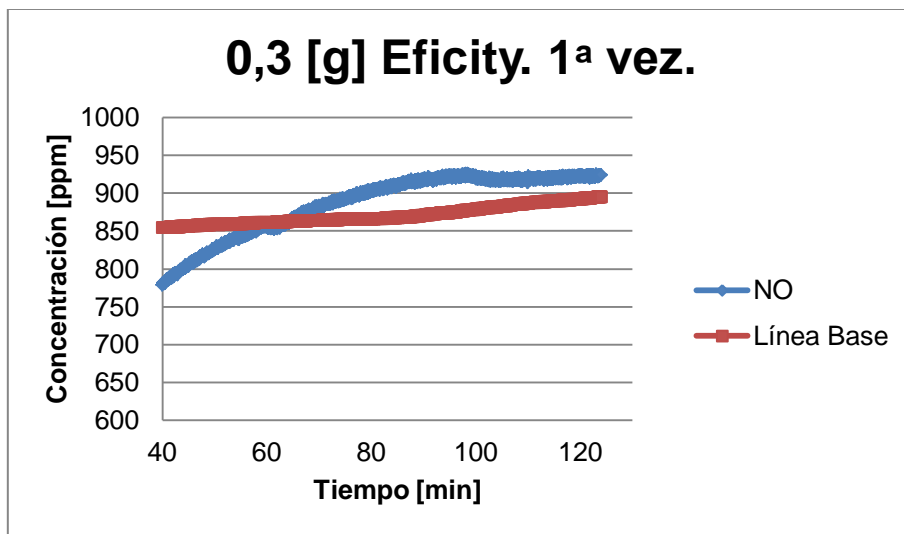


Figura 107. Curva NO para 0,3[g] catalizador Eficity. Masa usada por 1ª vez. Activación UV: 16 [h].

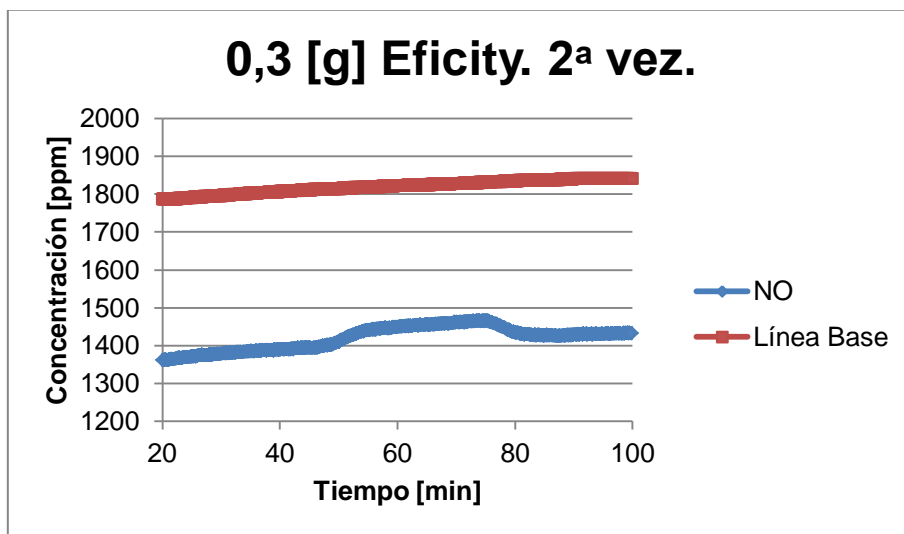


Figura 108. Curva NO para 0,3[g] catalizador Eficity. Masa usada por 2ª vez. Activación UV: 16 [h].