



EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DEL RECUBRIMIENTO FN1® EN IGNIMBRITA (SILLAR) EN AREQUIPA-PERÚ

EVALUATION OF THE PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF THE FN1® COATING ON IGNIMBRITE (SILLAR) IN AREQUIPA-PERU

L.L. Ramos Villa^{1,*}, J.C. Santiago Contreras², R.B. Guzman Ale¹

¹Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa. Facultad de Ingeniería de Procesos. Arequipa, Perú

²Universidad Nacional Mayor De San Marcos. Facultad de Química e Ingeniería Química. Lima, Perú

(recibido/received: 11-08-2023; aceptado/accepted: 10-05-2024)

RESUMEN

Se ha evaluado la actividad fotocatalítica de una suspensión de dióxido de titanio comercial (FN1), depositado sobre una piedra de ignimbrita porosa, muy utilizada como material de construcción en Arequipa-Perú, con el fin de generar superficies con propiedades autolimpiantes en edificios urbanos. Se aplicó la suspensión sobre una cara del sustrato de ignimbrita por dos métodos: pulverizado y brocha. Para evaluar que su aplicación no altere el aspecto físico de la superficie del sustrato de ignimbrita, se determinó las coordenadas del color por el método CieLab, después de la aplicación del FN1 dando una variación total máxima de 2.49; mostrando una buena compatibilidad visual del revestimiento con la superficie de la ignimbrita. La actividad fotocatalítica se evaluó mediante el uso de pruebas de fotoblanqueo con los colorantes 2,6-dicloroindofenol (DCIP) y azul de metileno (AM), bajo irradiación de luz solar simulada. La mayor eficiencia fotocatalítica se obtuvo con el sustrato de ignimbrita recubierta con 3 capas por pulverización de FN1, que mostró una fotodegradación de AM y DCIP de 75,07% y 100% a los 120 min y 5 min de irradiación, respectivamente.

Palabras clave: Materiales Fotocatalíticos; TiO₂; Ignimbrita.

ABSTRACT

The photocatalytic activity of a suspension of commercial titanium dioxide (FN1), deposited on a porous ignimbrite stone, widely used as a construction material in Arequipa-Peru, was evaluated in order to generate surfaces with self-cleaning properties in urban buildings. The suspension was applied on one side of the ignimbrite substrate by two methods: spray-coating and brush-coating. To evaluate that its application does not alter the physical aspect of the ignimbrite substrate surface, the color coordinates were determined by the CieL*a*b* method, after the application of FN1 giving a maximum total variation of 2.49, showing a good visual compatibility of the coating with the ignimbrite surface. The photocatalytic activity was evaluated by using photobleaching tests with the dyes 2,6-dichloroindophenol (DCIP) and methylene blue (AM), under simulated sunlight irradiation. The highest photocatalytic efficiency was obtained with the

* Corresponding author.

E-mail address: lramosvi@unsa.edu.pe

ignimbrite substrate coated with 3 layers by spraying FN1, which showed a photodegradation of AM and DCIP of 75.07% and 100% at 120 min and 5 min of irradiation, respectively.

Keywords: Photocatalytic Materials; TiO₂; Ignimbrite.

1. INTRODUCCIÓN

La fotocatalisis es un campo floreciente de la fotoquímica que ha tomado mucha fuerza durante los últimos años, debido a sus buenos resultados y a la factibilidad de producción y aplicación. La fotocatalisis se basa en un conjunto de reacciones químicas de óxido-reducción sobre la superficie de los materiales semiconductores de banda ancha por la absorción de energía de luz ultravioleta o visible, lo cual degrada a un elevado número de especies químicas entre las que se encuentran múltiples contaminantes. El TiO₂ es el fotocatalizador más utilizado para desarrollar materiales y soluciones innovadoras en diferentes campos, entre los que tenemos: purificación de agua y aire; superficies antibacterianas y autoesterilizantes; pinturas y construcción (Chen y Poon, 2009; García y Málaga, 2012; La Russa *et al.*, 2012; Quagliarini *et al.*, 2012). Su uso generalizado se atribuye a su alta eficiencia de catálisis, estabilidad química, bajo costo, no toxicidad y compatibilidad con los materiales de construcción tradicionales.

En el sector de la construcción se utiliza el TiO₂ para realizar tratamientos de autolimpieza. El interés por la investigación de estos materiales surge de la necesidad de solucionar problemas relacionados con la sostenibilidad económica y medioambiental, así como el mantenimiento para preservar la estética y la integridad estructural de la arquitectura urbana ya que estas implican enormes gastos periódicos de presupuesto. El desarrollo y aplicación de revestimientos autolimpiantes resulta primordial para mejorar la conservación de los edificios históricos (Kanth y Soni, 2023; Quagliarini *et al.*, 2012; Pinho y Mosquera, 2011) que constituyen el rico patrimonio cultural en la ciudad de Arequipa - Perú. La mayoría de estos edificios están contruidos con sillar (ignimbrita), un material altamente poroso, de baja densidad y con un alto desempeño térmico. El sillar existe en varias coloraciones (blanco, gris, amarillento y rojizo) pero el más utilizado en los edificios arquitectónicos es el de color blanco (Gonzales *et al.*, 2018).

En investigaciones anteriores se verificó la eficiencia de recubrimiento fotocatalíticos comerciales sobre superficies de piedra (Calia *et al.*, 2016; Bergamonti *et al.*, 2017; Crupi *et al.*, 2018; Bai *et al.*, 2022). Un factor relevante para su aplicación es preservar la apariencia original del sustrato (Binas, 2018), la variación de color total (ΔE^*) de la superficie de los materiales de construcción suele cuantificarse midiendo las coordenadas de cromaticidad del espacio de color CIEL*a*b*, es deseable que esta variación sea inferior a 3 (Khannyra, 2021). De otro lado, los colorantes orgánicos foto reductores AM (Khannyra, 2021). y DCIP (Mills, 2008) han sido utilizados para simular los contaminantes orgánicos que se impregnan en las superficies y para monitorear la actividad fotocatalítica de diferentes materiales.

El objetivo de la presente investigación es evaluar el uso de una suspensión de dióxido de titanio comercial FN1 sobre superficies sillar, con el fin de establecer la eficacia y compatibilidad con este sustrato. La actividad fotocatalítica del material será evaluada en la fotodegradación del AM y DCIP.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

La suspensión FN1 se usó tal como se recibió, de Levenger Nanotechnology. Las nanopartículas de TiO₂ presentes en la suspensión tienen un tamaño de 21 nm, analizado por TEM, con una pureza $\geq 99,5\%$ en base a metales traza y con una superficie BET de $35,15\text{ m}^2 * \text{g}^{-1}$

Las muestras de ignimbrita se tomaron de la cantera de Añashuayco, una de las 7 canteras situada al norte de Arequipa ubicada a $16^{\circ}21'33,8''\text{ S}$ y $71^{\circ}36'32,4''\text{ O}$, a una altitud de 2386 msnm. Se cortaron en dimensiones de 30 mm x 30 mm x 10 mm. Para la aplicación de la suspensión comercial FN1 se utilizan

dos métodos de aplicación. El método de aplicación por recubrimiento por pulverización, consiste en la pulverización de la suspensión sobre la superficie del sustrato de ignimbrita a una distancia de 200 mm aprox. de la boquilla (1,7 mm de diámetro) de la pistola. El método de recubrimiento por brocha, consiste en depositar la suspensión con una brocha de cerdas blancas sobre una de las caras de la piedra de ignimbrita. Para ambos métodos se aplican 1, 2 y 3 capas de la suspensión y se deja un tiempo de secado de 2 horas por cada capa. Se optó por estos métodos de aplicación debido a la sencillez, rapidez y su compatibilidad con las superficies porosas y con las técnicas de restauración de superficies arquitectónicas.

Las muestras se codificaron de la siguiente manera: IA1 (muestra de ignimbrita con 1 capa de FN1 aplicada por pulverización), IA2 (muestra de ignimbrita con 2 capas de FN1 aplicadas por pulverización), IA3 (muestra de ignimbrita con 3 capas de FN1 aplicadas por pulverización), IB1 (muestra de ignimbrita con 1 capa de FN1 aplicadas con brocha), IB2 (muestra de ignimbrita con 2 capas de FN1 aplicadas con brocha), IB3 (muestra de ignimbrita con 3 capas de FN1 aplicadas con brocha).

2.1. Análisis colorimétrico

Los cambios de coloración del sillar durante los diferentes procesos fueron evaluados mediante un colorímetro PCE-CSM 1. La variación de color se midió en el espacio de color CIEL*a*b*. La variación de color se determinó según la ecuación (1):

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (1)$$

Donde: ΔL^* = diferencia en luz y oscuridad, Δa^* = diferencia en rojo y verde, Δb^* = diferencia en amarillo y azul y ΔE^* = diferencia total de color

2.2. Adherencia

Para estudiar la adherencia de la suspensión al sillar se utilizó cinta Scotch Magic (3M) (Drdácký *et al.*, 2012). La prueba se realizó pegando un trozo de cinta sobre la superficie del sustrato a evaluar y determinando el aumento del peso de la cinta con el material desprendido.

2.3. Actividad fotocatalítica

La evaluación de la actividad fotocatalítica se midió mediante el fotoblanqueo de dos soluciones de DCIP (Mills *et al.*, 2008) y AM (Luna *et al.*, 2022). “La solución de DCIP se preparó colocando 3 g de una solución de hidroxietilcelulosa al 1,5% en peso en un vaso de precipitado, posteriormente se le añadieron 0,3 g de glicerol, en agitación constante se añadieron 5 mg de 2,6-dicloroindofenol, el cual se sonicó por 5 minutos y se dejó en agitación constante por 30 min. para su disolución completa”. “Para el caso de AM se preparó una solución al 0,5 mM en etanol”. Se utilizaron probetas de ignimbrita (sillar) de dimensiones de 30 mm x 30 mm x 1 mm sin FN1 y muestras pintadas con 1, 2 y 3 capas de FN1 por recubrimiento por pulverización y recubrimiento por brocha. Las muestras se colocaron en posición horizontal a 500 mm de una fuente de luz UV de 3,7 W/m². La decoloración se midió a diferentes tiempos con el colorímetro PCE-CSM 1 y con un espectrofotómetro LAMBDA 365 UV/Vis.

Se evaluó la decoloración fotocatalítica para ambos colorantes mediante la obtención de la variación de color total (ΔE^*), según (1), y la decoloración del colorante (D^*), según (2), con respecto a la coordenada cromática b^* por su coloración azul (La Russa *et al.*, 2016).

$$D^* = \frac{(b^*(t) - b^*(MB))}{(b^*(MB) - b^*(0))} * 100 \quad (2)$$

Donde: $b^*(0)$ es el valor inicial de la coordenada cromática b^* obtenido antes del inicio de la prueba con el colorante, $b^*(MB)$ es el valor obtenido después de la aplicación del colorante y $b^*(t)$ es el valor después de t horas de exposición a la luz UV.

El análisis morfológico de la superficie de probetas de ignimbrita, con y sin recubrimiento de la suspensión FN1, se obtuvo mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM) y espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS), utilizando un microscopio modelo Thermo Scientific Scios 2.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de la suspensión fotocatalítica comercial

El valor del band gap se determinó por la técnica de reflectancia difusa UV-Vis, transformado según la teoría de Kubelka-Munk. La Figura 1 muestra el diagrama Tauc, dando un valor del band gap de 3,2 eV. Este valor es típico de la fase anatasa del TiO₂.

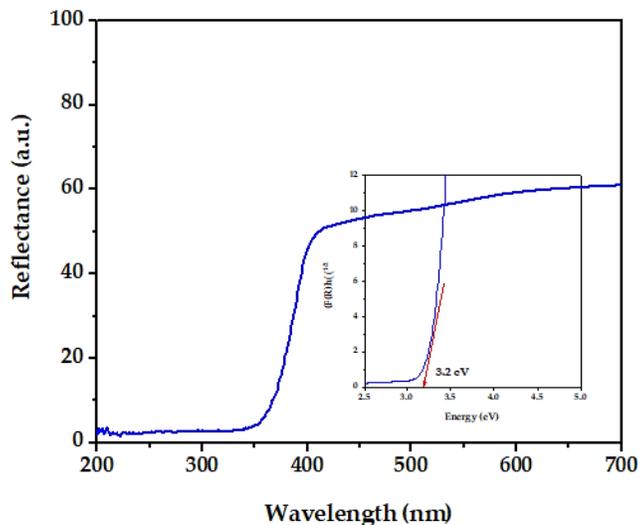


Figura 1. Espectro de reflectancia de las nanopartículas en polvo y gráfico de Tauc de las nanopartículas de TiO₂.

Fuente: Elaboración propia.

3.2. Aplicación y caracterización de la suspensión de TiO₂ - FN1 sobre el sustrato de ignimbrita

El valor del ancho de banda (3,2 eV) determinado para el TiO₂ depositado sobre la superficie de las probetas de ignimbrita indica que la fase anatasa, presente en la emulsión utilizada, se mantiene después del depósito sobre la superficie.

La aplicación de la suspensión de FN1 sobre una de las caras de muestras de ignimbrita, ya sea por recubrimiento por pulverización o por brocha, provoca cambios en la porosidad de la superficie de las mismas. La variación de color fue evaluada mediante la toma de coordenadas en el sistema CIEL*a*b* calculando el valor de diferencia total de color ΔE^* , estos resultados se enumeran en la Tabla 1. Se observa que el ΔE^* va aumentando en función al número de capas de recubrimiento, siendo mayor para el caso del recubrimiento por brocha. En todos los casos, el ΔE^* está por debajo de 3, lo que indica que tras la aplicación de la suspensión se preserva la apariencia original del sustrato.

En cuanto a la durabilidad del revestimiento sobre el sustrato, en la tabla 1 se observa que el recubrimiento por pulverización presenta una buena adherencia. Se observa pérdida de material hasta $0,76 \times 10^{-4}$ g/cm² cuando se aplicó 3 capas de suspensión de FN1. El revestimiento por brocha mostró una buena adherencia para la primera capa, pero las capas 2 y 3 mostraron baja adherencia. La tercera capa perdió $2,42 \times 10^{-4}$ g/cm² de material.

Tabla 1. Resultados de cambio de color por aplicación de la suspensión de TiO₂ y peso del material removido por la prueba de la cinta.

Muestra ^a	ΔE^*	Material removido $\times 10^{-4}$ (g/cm ²)
<i>Ignimbrita</i>	-	0,27
<i>IA1</i>	1,49	0,67
<i>IA2</i>	2,63	0,71
<i>IA3</i>	2,49	0,76
<i>IB1</i>	1,27	0,58
<i>IB2</i>	1,47	1,02
<i>IB3</i>	2,25	2,42

a) (I): Sustrato de ignimbrita; (A): aplicación de FN1 por pulverización; (B): Aplicación de FN1 con brocha; (1,2,3): número de capas aplicadas.
Fuente: Elaboración propia.

Tabla 2. Análisis EDS (% en peso) de ignimbrita y muestras de ignimbrita recubiertas con 3 capas de FN1 por pulverización.

Elemento	Ignimbrita (% en peso)	IA3 (% en peso)
<i>O</i>	49,97	36,27
<i>Na</i>	2,36	17,67
<i>Mg</i>	0,14	3,77
<i>S</i>	0,00	5,75
<i>Al</i>	4,78	0,00
<i>Si</i>	38,33	0,42
<i>Cl</i>	0,41	5,92
<i>K</i>	2,41	0,24
<i>Ca</i>	1,19	0,08
<i>Ti</i>	0,00	26,16
<i>Fe</i>	0,42	0,45
<i>Zn</i>	0,00	3,28

Fuente: Elaboración propia.

Las imágenes SEM de las muestras de ignimbrita y las muestras de ignimbrita con FN1 muestran una diferencia morfológica. Se observa que la ignimbrita es un material constituido por aglutinaciones de partículas de 5-10 μ m, lo que explica su alta porosidad (Sanjurjo et al., 2007). La imagen SEM de la muestra de ignimbrita recubierta por FN1 muestra que la superficie original prácticamente ha sido completamente recubierta, ya que en el análisis EDS el silicio casi no es detectado y se aprecia la aparición del Ti, S, Zn, Na, Mg, Cl, que provienen de la suspensión añadida (Tabla 2). En efecto, FN1 es una suspensión en agua de dióxido de titanio, diluido en sulfato de zinc y menos de 0,1 wt% de aglutinante inorgánico.

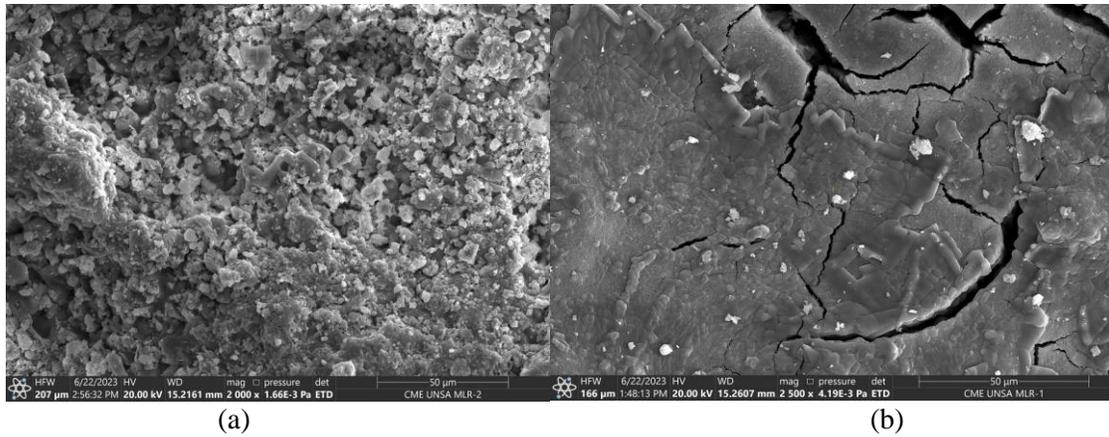


Figura 2. Imágenes SEM a) Sustrato de ignimbrita sin FN1. b) Sustrato de ignimbrita recubierto con 3 capas de FN1 aplicadas por pulverización.

Fuente: Elaboración propia.

	0 min	3 min	5 min
Sin tratar			
IA1			
IA2			
IA3			
IB1			
IB2			
IB3			

Figura 3. Fotografías de la evolución de decoloración DCIP durante 5 minutos de irradiación con luz UV, de las muestras de ignimbrita recubiertas con 1,2 y 3 capas de FN1 y su contraparte sin FN1. *El recuadro incluido en cada marco corresponde a una reproducción digital del color de la superficie a partir de las coordenadas de color Cie L*a*b*

Fuente: Elaboración propia.

3.2. Evaluación de la actividad fotocatalítica.

Evaluación de la actividad fotocatalítica con DCIP: El DCIP como colorante de evaluación presenta un color azul, que persiste cuando el colorante se vierte sobre una superficie sin fotocatalizador y se irradia con luz UV durante un periodo de tiempo prolongado, a diferencia de la película de tinta seca resultante sobre el sustrato con superficie fotocatalítica que presenta una coloración púrpura inmediatamente después de su aplicación la cual presenta una degradación en tonos púrpuras, observando el fotoblanqueo rápidamente tras

la irradiación con la luz UV (Figura 3), el recuadro incluido en cada marco corresponde a una reproducción digital del color de la superficies a partir de las coordenadas de color Cie L*a*b*. La Figura 4a muestra la evolución del espectro de absorbancia de la muestra de ignimbrita con 2 capas de FN1 aplicadas por pulverización (IA2), el colorante DCIP se reduce a dihidro-DCIP después de aprox. 3 minutos, de ahí que, en el área de decoloración, donde se puede observar el pico más alto de variación a 600 nm, se obtuvieron los espectros similares para cada tipo de muestra. En la Figura 4b se observa la evolución de absorbancia (KM) obtenida del valor más alto (λ_{max}) de los espectros de absorción.

Al realizar una réplica de la prueba con el DCIP, la actividad fotocatalítica mostró una disminución notable, al reducirse un 65.21% la cinética de reacción de la segunda prueba con respecto a la primera evaluación.

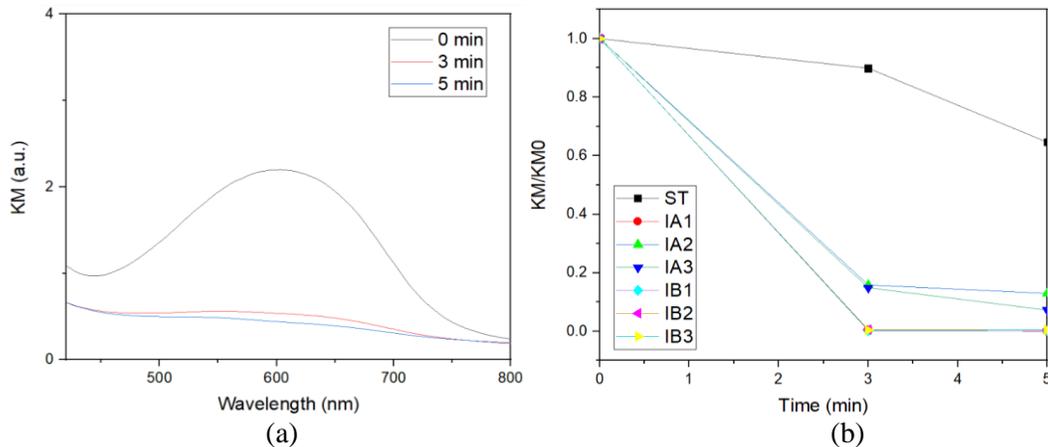


Figura 4. Espectro UV/vis de la función Kubelka-Munk de la evolución durante el ensayo de decoloración con el DCIP. (a) Espectro de la muestra IA2. (b) KM/KM0 a la máxima absorción en el tiempo para todas las muestras estudiadas.

Fuente: Elaboración propia.

Evaluación de la actividad fotocatalítica con Azul de metileno: Los resultados del comportamiento visual de fotodegradación de este contaminante se muestran en la Figura 5. La Figura 6a muestra la evolución de la superficie teñida con Azul de metileno de la muestra IA3 durante el ensayo fotocatalítico, en la Figura 6b se observa la evolución de absorbancia (KM) de todas muestras, obtenida del valor más alto de los espectros de absorción.

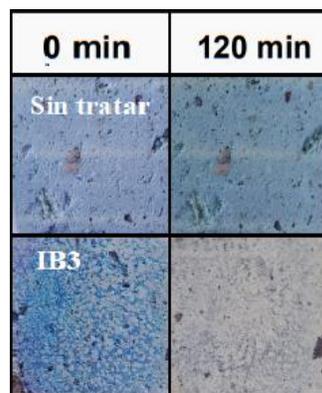


Figura 5. Fotografías de la evolución de fotodegradación de Azul de metileno durante 120 minutos de irradiación con luz UV, de las muestras de ignimbrita recubiertas con 1,2 y 3 capas de FN1 y su contraparte sin FN1.

Fuente: Elaboración propia.

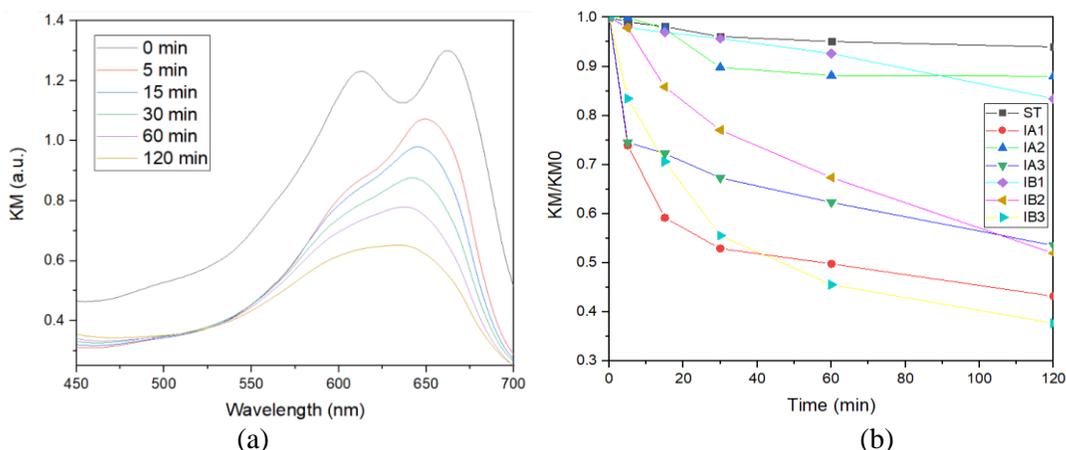


Figura 6. Espectro UV/vis de la función Kubelka-Munk de la evolución durante el ensayo de fotodegradación de Azul de metileno (a) Espectro de la muestra IA3, (b) KM a la máxima absorción en el tiempo para todas las muestras estudiadas.
Fuente: Elaboración propia.

Tabla 3. Resultados de cambio de color (ΔE^*) del ensayo con DCIP y Azul de metileno.

Muestra	DCIP		AM	
	ΔE^*	D* (%)	ΔE^*	D* (%)
IA1	29,8	88,69	15,91	40,34
IA2	25,21	96,37	23,01	73,86
IA3	42,68	100,00	23,77	75,07
IB1	36,16	93,66	8,92	53,74
IB2	27,84	100,00	29,38	70,41
IB3	38,73	96,82	15,26	93,68
IA1	29,8	88,69	15,91	40,34
IA2	25,21	96,37	23,01	73,86
IA3	42,68	100,00	23,77	75,07
IB1	36,16	93,66	8,92	53,74
IB2	27,84	100,00	29,38	70,41
IB3	38,73	96,82	15,26	93,68

Además, los resultados obtenidos en el ensayo de decoloración con el colorante DCIP (Figura 3 y Figura 6) mostraron una alta eficiencia fotocatalítica, independientemente de la cantidad de capas de FN1 aplicadas sobre el sustrato, al fotorreducir el DCIP a dihidro-DCIP (incolore) por acción del proceso óxido reductor del TiO₂ al ser irradiadas después de 5 minutos en la mayoría de las muestras. A su vez los resultados obtenidos en el ensayo de decoloración con el colorante azul de metileno dieron una fotodegradación máxima del 93,68% (Tabla 3).

Para una mejor evaluación de los resultados obtenidos de las características de la superficie fotocatalítica, se comparan con otros estudios de productos autolimpiantes a base de TiO₂ aplicados sobre sustratos de piedra. En comparación con otras superficies autolimpiantes a base de TiO₂ la variación de color y brillo de la superficie del sustrato fueron significativamente inferiores al valor mínimo apreciable por el ojo humano y mayor comparado con (Quagliarini et al., 2012). La actividad fotocatalítica con el colorante DCIP muestra una tendencia de la decoloración muy evidente y rápida bajo irradiación UV, siendo similar a este estudio (Mills et al., 2008).

4. CONCLUSIONES

La aplicación de un recubrimiento superficial de una suspensión comercial de TiO₂ (FN1) sobre muestras de ignimbrita, por pulverización o por brocha, provoca modificaciones morfológicas de la superficie del sustrato. Sin embargo, no producen variación del color ($\Delta E^* < 3$) superficial ni alteración de la estética del sustrato, después de su aplicación, conservando las características originales de la superficie. Esto es un aspecto importante para aplicaciones sobre monumentos arquitectónicos. La adherencia del recubrimiento por pulverización fue mucho mayor en comparación al recubrimiento por brocha.

La actividad fotocatalítica de la ignimbrita recubierta por 3 capas de TiO₂ (FN1) fue bastante eficiente para degradar el colorante DCIP (100% de degradación luego de 5 min de irradiación), pero modesta para degradar el azul de metileno (75,07% luego de 120 minutos de irradiación).

CONTRIBUCIÓN DE AUTORÍA CRediT

- Lorena L. Ramos Villa: Metodología, Validación, Investigación, Redacción - Borrador Original, Administración del proyecto y Adquisición de fondos,
- Julio C. Santiago Contreras: Conceptualización; Redacción - Revisión y Edición
- Rivalino B. Guzman Ale: Supervisión, Redacción - Revisión y Edición.

DECLARACIÓN DE INTERESES CONTRAPUESTOS

Los autores declaran que no tienen intereses financieros en conflicto ni relaciones personales conocidas que pudieran haber influido en el trabajo presentado en este artículo.

DISPONIBILIDAD DE DATOS

Los conjuntos de datos generados y/o analizados durante el estudio actual están disponibles del autor correspondiente a solicitud razonable.

REFERENCIAS

- Bai, X., Yang, S., Tan, C., Jia, T., Guo, L., Song, W., Jian, M., Zhang, X., Zhang, Z., Wu, L., Yang, H., Li, H., Hao, D., (2022). Synthesis of TiO₂ based superhydrophobic coatings for efficient anti-corrosion and self-cleaning on stone building surface. *Journal of Cleaner Production*, 380(1), 134975.
- Bergamonti, L., Predieri, G., Paz, Y., Fornasini, L., Lottici, P.P., Bondioli, F. (2017). Enhanced self-cleaning properties of N-doped TiO₂ coating for Cultural Heritage. *Microchemical Journal*, 133, 1-12.
- Binas, V., Papadaki, D., Maggos, Th., Katsanaki, A., Kiriakidis, G. (2018). Study of innovative photocatalytic cement based coatings: The effect of supporting materials. *Construction and Building Materials*, 168, 923–930.
- Calia, A., Lettieri, M., Masieri, M. (2016). Durability assessment of nanostructured TiO₂ coatings applied on limestones to enhance building surface with self-cleaning ability. *Building and Environment*, 110, 1-10.
- Chen, J., Poon, C. (2009). Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications. *Building and Environment*, 44(9), 1899–1906.

- Crupi, V., Fazio, B., Gessini, A., Kis, Z., La Russa, M. F., Majolino, D., Masciovecchio, C., Ricca, M., Rossi, B., Ruffolo, S. A., Venuti, V. (2018). TiO₂-SiO₂-PDMS nanocomposite coating with self-cleaning effect for stone material: Finding the optimal amount of TiO₂. *Construction and Building Materials*, 166, 464–471.
- Drdácký, M., Lesák, J., Rescic, S., Slížková, Z., Tiano, P., Valach, J. (2012). Standardization of peeling tests for assessing the cohesion and consolidation characteristics of historic stone surfaces. *Materials and Structures*, 45, 505–520.
- García, O., Malaga, K. (2012). Definition of the procedure to determine the suitability and durability of an anti-graffiti product for application on cultural heritage porous materials. *Journal of Cultural Heritage*, 13(1), 77-82.
- Gonzales, V., De La Vera Cruz, P., Guzman, R., Lavalle, H. S., Mayhua, F. M., Chambi, V. N. (2018). Estudio de daños y contaminación atmosférica en los monumentos históricos de la ciudad de Arequipa, Perú. *Revista Noctua – Arqueologia e Patrimônio*,
- Kanth, A.P., Soni, A.K. (2023). Application of nanocomposites for conservation of materials of cultural heritage. *Journal of Cultural Heritage*, 59, 120–130.
- Khannyra, S., Mosquera, M.J., Addou, M., Gil, M.L.A. (2021). Cu-TiO₂/SiO₂ photocatalysts for concrete-based building materials: Self-cleaning and air de-pollution performance. *Construction and Building Materials*, 313, 125419.
- La Russa, M. F., Ruffolo, S. A., Rovella, N., Belfiore, C. M., Palermo, A. M., Guzzi, M. T., Crisci, G. M. (2012). Multifunctional TiO₂ coatings for Cultural Heritage. *Progress in Organic Coatings*, 74(1), 186-191.
- La Russa, M. F., Rovella, N., Alvarez, M., C. Belfiore, M., Pezzinoc, A., Crisci, G. M., Ruffolo, S. A. (2016). Nano-TiO₂ coatings for cultural heritage protection: The role of the binder on hydrophobic and self-cleaning efficacy. *Progress in Organic Coatings*, 91, 1–8
- Luna, M., Delgado, J.J., Romero, I., Montini, T., Almoraima, M.L., Martínez, J., Fornasiero, P., Mosquera, M.J. (2022). Photocatalytic TiO₂ nanosheets-SiO₂ coatings on concrete and limestone: An enhancement of de-polluting and self-cleaning properties by nanoparticle design. *Construction and Building Materials*, 338, 127349.
- Mills, A., McGrady, M., Wang, J., Hepburn, J. (2008). A Rapid Method of Assessing the Photocatalytic Activity of Thin TiO₂ Films Using an Ink Based on the Redox Dye 2,6- Dichloroindophenol. *International Journal of Photoenergy*, 2008, 6.
- Pinho, L., Mosquera, M.J. (2011). Titania-Silica nanocomposite photocatalysts with application in stone self-cleaning. *J Phys Chem C*, 115(46), 22851–62.
- Quagliarini, E., Bondioli, F., Goffredo, G. B., Licciulli, A., Munafò, P. (2012a). Smart surfaces for architectural heritage: Preliminary results about the application of TiO₂-based coatings on travertine. *Journal of Cultural Heritage*, 13(2), 204-209.
- Quagliarini, E., Bondioli, F., Goffredo, G. B., Cordoni, C., Munafò, P. (2012b). Self-cleaning and de-polluting stone surfaces: TiO₂ nanoparticles for limestone. *Construction and Building Materials*, 37, 51–57.

Sanjurjo, J., Vidal, J. R., Simões, C. A., Fernández, D. (8-10 de octubre 2007). Deterioration of granite ashlar employed in a historic building in the city of a coruna (spain). VII Congreso Iberico de Arqueometría, Madrid, España.