



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO

*Dipartimento di Chimica*

A la atención de  
GRANITI FIANDRE S.p.A.  
Via Radici Nord, 112  
42014 Castellarano (RE)  
Italia

## INFORME

**Kreo White Active:  
Pruebas de self-cleaning mediante  
mediciones de ángulo de contacto**

**ISO 27448-1**

Profesora C.L. Bianchi

*Milán, 25 de junio de 2012*



## 1. Introducción

Ha sido solicitada por la sociedad GranitiFiandre S.p.A. (Castellarano, Reggio Emilia) la evaluación de la propiedad de self-cleaning de productos cerámicos de su fabricación (azulejos de la serie Kreo White Active Iris Ceramica). La actividad ha sido realizada en los laboratorios de la profesora C.L. Bianchi de la Universidad de Milán.

La prueba ha sido efectuada según la norma ISO 27448-1 "Test method for self-cleaning performance of semiconducting photocatalytic materials. Part 1 - Measurement of water contact angle".

## 2. Modalidades operativas

La superficie de la muestra es recubierta con una película de ácido oleico (Fig. 1) mediante adecuada metodología. Con iluminación obtenida mediante una fuente UV de longitud de onda y potencia conocidas se efectúa, utilizando instrumental adecuado, la modificación del valor del ángulo de contacto de una gota de agua que se hace caer sobre la superficie de la muestra misma.

La acción de self-cleaning se desarrolla en la medición del ángulo de contacto de la película de ácido oleico puro (tiempo cero) y en la medición de la variación de dicho ángulo debida a la eventual degradación bajo irradiación UV del ácido depositado, degradación que puede ser causada solo si el material de soporte posee propiedades fotocatalíticas.

La medición puede considerarse concluida cuando, en caso de observarse una variación del valor del ángulo de contacto durante la ejecución de la prueba, el valor mismo resume el dato inicial de la muestra tal cual, obtenido antes de la contaminación con ácido oleico.

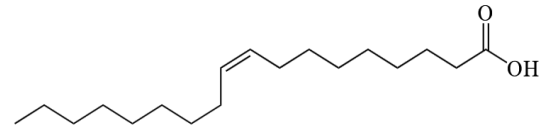


Fig.1 - Estructura del ácido oleico

El material fotocatalítico puede valerse de la definición de producto autolimpiante cuando se puede constatar, experimentalmente, una variación del valor del ángulo de contacto entre el inicio y el final de la prueba (duración 76 horas), causada por la degradación del ácido oleico colocado sobre la superficie.

Para poder efectuar una comparación, la medición es repetida sobre una muestra análogamente recubierta con ácido oleico, pero en esta ocasión, mantenida en la oscuridad durante todo el período de ejecución de la prueba (76 horas). De esta forma se constata de modo inequívoco que la modificación del valor del ángulo de contacto se debe exclusivamente a la fotodegradación de la molécula contaminante -gracias a la acción combinada de la radiación UV y a la eficacia fotocatalítica del material sometido a prueba y no a degradaciones naturales del ácido oleico causadas por factores no relacionados con la fotocatalisis.



### 3. Procedimiento experimental

La prueba è stata eseguita secondo norma ISO 27448-1.

La prueba ha sido efectuada según la norma ISO 27448-1.

Una muestra de azulejo Kreo White Active Iris Ceramica (dimensiones 100 x 100 mm), tomada al azar de un lote de la producción industrial, es irradiada por 24 horas bajo lámpara UV (2.0 mW/cm<sup>2</sup>) a fin de eliminar la eventual contaminación orgánica superficial.

Una vez concluido dicho pretratamiento, la muestra es colocada en una solución, específicamente preparada, que contiene el 0,5 % de volumen de ácido oleico (reactivo Fluka, pureza >80 %) en n-heptano (reactivo Fluka, pureza > 99%) a fin de obtener una capa homogénea de ácido oleico en superficie, del peso de 2,0 ± 0,2 mg (dato verificado mediante balanza analítica de precisión Gibertini Elettronica).

La medición del ángulo de contacto es efectuada mediante instrumento Kruss provisto de una cámara de alta resolución.

La muestra es analizada inmediatamente después de la irradiación con UV (pretratamiento), luego del contacto con el ácido oleico (tiempo cero) y después de la irradiación con lámpara UV de 2.0 mW/cm<sup>2</sup> por 2, 4, 6, 24, 48, 72, 74 y 76 horas. La medición es repetida, cada vez, sobre 5 puntos casuales de la superficie del material testado.

Una ulterior muestra de Kreo White Active ha sido pretratada y, por lo tanto, ha sido puesta en contacto con la solución de ácido oleico, aplicando la metodología anteriormente descrita. Al término de dicho procedimiento la muestra ha sido colocada en un secador, con humedad y aire controlados y en oscuridad durante la completa duración de la prueba (76 horas).

El valor del ángulo de contacto (medición expresada en grados (°)) de las dos muestras testadas de Kreo White Active, antes de agregar ácido oleico sobre la superficie, es el siguiente: 31.3° ± 0.9°.

### 4. Self-cleaning

Se muestran a continuación los datos obtenidos en el material objeto del presente estudio (Kreo White Active). En Fig. 2 se presenta una imagen de conjunto relativa a un ejemplo de las fotos tomadas y elaboradas por el instrumento utilizado (Water Contact Angle Kruss) durante las mediciones.

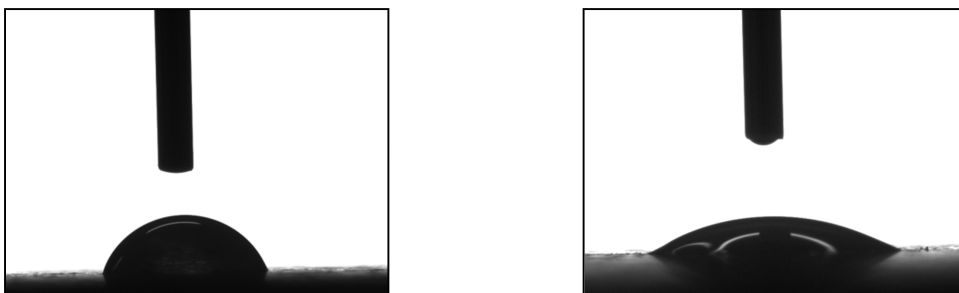


Fig.2 - Perfil de las gotas de agua en el tiempo 0 (imagen a la izquierda) y después de 76 horas (imagen a la derecha) en Kreo White Active. Es presentada solo una gota de las 5 recogidas en cada tiempo.



Los datos de ángulo de contacto y las correspondientes elaboraciones requeridas por la normativa aparecen en tabla 1.

Tab.1

Kreo White Active		n. 5 mediciones de ángulo de contacto en cada tiempo (°)					$\theta_n$	$S$	$\bar{x}$	$S/\bar{x}$
		1	2	3	4	5	(°)	(°)	(°)	(%)
Tiempo de irradiación UV (h)	0	67.8	70.1	68.4	67.6	68.8	68.5	-	-	-
	2	68.9	71.0	64.7	66.0	67.2	67.6	-	-	-
	4	67.2	59.1	57.6	67.8	60.2	62.4	3.3	66.2	5.0
	6	64.4	68.0	64.2	68.0	59.6	64.8	2.8	64.8	4.3
	24	52.0	52.9	44.8	53.8	46.6	50.0	7.9	58.9	13.3
	28	51.5	53.6	45.9	51.0	48.6	50.1	8.5	55.0	15.5
	48	41.3	42.3	44.3	36.3	41.0	41.0	5.2	47.1	11.1
	72	29.4	31.9	24.7	33.5	32.8	30.5	9.8	40.5	24.3
	74	31.9	26.9	32.0	26.8	31.4	29.8	6.3	33.8	18.7
	76	27.7	31.4	27.2	34.2	30.0	30.1	0.3	30.1	1.1
	Material de partida	32.3	31.8	31.6	29.9	30.9	31.3	-	-	-

$\theta_n$  = media del valor del ángulo de contacto efectuada sobre 5 mediciones efectuadas en 5 puntos elegidos casualmente sobre la superficie del material  
 $s$  = desviación estándar  
 $\bar{x}$  = media sobre los valores de  $\Phi_n$  medidos en tres intervalos de tiempo sucesivos

La muestra Kreo White Active, dejada en la oscuridad, también ha sido analizada mediante ángulo de contacto, pero solo al cumplirse las 76 horas. Los datos han sido resumidos y expuestos en la tabla 2:

Tab.2 - Tabla de resumen

Muestra	UV	Ángulo muestra tal cual	Ángulo $t_0$	Ángulo $t_{48}$	Ángulo $t_{76}$
Kreo White Active	Si	$31.3^\circ \pm 0.9^\circ$	$68.5^\circ \pm 1.0^\circ$	$41.0^\circ \pm 2.9^\circ$	$30.1^\circ \pm 2.8^\circ$
Kreo White Active	no	$31.3^\circ \pm 0.9^\circ$	$67.8^\circ \pm 0.9^\circ$	-	$68.2^\circ \pm 1.1^\circ$

Se puede observar que el valor del ángulo de contacto se reduce progresivamente en la muestra Kreo White Active, irradiado, por el tiempo  $t_0$  al  $t_{76}$ , volviendo al valor originario medido antes de la aplicación superficial de ácido oleico y esto gracias a la eficiencia fotocatalítica del material que, bajo irradiación UV, degrada el ácido oleico (véase Watanabe et al. J. Sol-Gel Sci.& Tech. 19, 2000, 71).



Después de 76 horas, el ácido oleico puede ser considerado completamente degradado y el ángulo de contacto retorna, en efecto, al valor originario que tenía el azulejo.

El valor del ángulo de contacto a 72, 74 y 76 horas es prácticamente el mismo, como confirmación de haberse alcanzado el valor que la superficie de Kreo White Active tenía al iniciarse la prueba y la completa degradación de la molécula de ácido oleico.

Por su parte, la muestra de Kreo White Active tratada con ácido oleico pero conservada en la oscuridad no presenta alteraciones del valor del ángulo de contacto entre el  $t_0$  y el  $t_{76}$ , confirmando la ineficacia de la degradación natural y la necesidad del proceso fotocatalítico para activar la fotodegradación de la molécula orgánica contaminante.

### 5. Conclusiones

La muestra Kreo White Active puede ser considerada un material autolimpiante según la normativa ISO 27448-1.

Con referencia a los datos obtenidos después de 76 horas de prueba, el valor del ángulo de contacto desciende en más de 38 grados para retornar al valor que tenía el material antes de iniciar la prueba, como demostración de haberse producido la fotodegradación del ácido oleico colocado sobre su superficie a causa de la actividad fotocatalítica del material mismo.

La muestra de comparación (prueba en la oscuridad) presenta un valor de ángulo de contacto inalterado entre el inicio y el fin de la prueba.

La Responsable Científica

Profesora Claudia Letizia Bianchi