UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL



### FABRICACIÓN DEL CEMENTO DE OXICLORURO DE MAGNESIO CON PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS PARA LA DESCONTAMINACIÓN AMBIENTAL

POR

### LUIS FELIPE RODRÍGUEZ ALFARO

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL

SEPTIEMBRE, 2024

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL

2024/07/19

### DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL

SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN PRESENTE.-

Estimado Dr. Fajardo San Miguel,

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de TESIS, cuyo título es "FABRICACIÓN DEL CEMENTO DE OXICLORURO DE MAGNESIO CON PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS PARA LA DESCONTAMINACIÓN AMBIENTAL", que presenta el MC. LUIS FELIPE RODRÍGUEZ ALFARO, como requisito parcial para obtener el grado de DOCTOR EN INGENIERÍA, del programa DOCTORADO EN INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL. Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento CUENTA con la calidad y nivel CIENTÍFICO, adecuados para su defensa, por lo que dictamino que este trabajo sea <u>APROBADO</u>. Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente,

Dra. Edith Luévano Hipólito



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN Av. Pedro de Alba S/N Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P. 66455 81 8329 4000 ext. 4060• www.fic.uanl.mx









FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL

#### FECHA: 2024/07/23

#### DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUE

SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN PRESENTE.-

Estimado Dr. Fajardo San Miguel,

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de **TESIS**, cuyo título es **"FABRICACIÓN DEL CEMENTO DE OXICLORURO DE MAGNESIO CON PROPIEDADES** FOTOCATALÍTICAS PARA LA DESCONTAMINACIÓN AMBIENTAL", que presenta el MC. LUIS FELIPE RODRÍGUEZ ALFARO, como requisito parcial para obtener el grado de DOCTOR EN INGENIERÍA, del programa DOCTORADO EN INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento **CUENTA** con la calidad y nivel **CIENTÍFICO**, adecuados para su defensa, por lo que dictamino que este trabajo sea <u>APROBADO</u>.

Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente,

DRA. LETICIA MYRIAM TORRES GUERRA

Evaluador



Av. Universidad S/N Cd. Universitaria San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P.66455 Tels. (81) 83294000 ext. 7294





FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL FECHA: 2024/08/23

DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL

SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN PRESENTE.-

Estimado Dr. Fajardo San Miguel,

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de TESIS, cuyo título es "FABRICACIÓN DEL CEMENTO DE OXICLORURO DE MAGNESIO CON PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS PARA LA DESCONTAMINACIÓN AMBIENTAL", que presenta el MC. LUIS FELIPE RODRÍGUEZ ALFARO, como requisito parcial para obtener el grado de DOCTOR EN INGENIERÍA, del programa DOCTORADO EN INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento **CUENTA** con la calidad y nivel **CIENTÍFICO**, adecuados para su defensa, por lo que dictamino que este trabajo sea <u>APROBADO</u>.

Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente,

Dr. Daniel Sánchez Martínez

Evaluador



La excelencia por principio la educación como instrumento

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN Av. Pedro de Alba S/N Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P. 66455 81 8329 4000 ext. 4060• www.fic.uanl.mx



FACULTAD DE CIENCIAS BIOLÓGICAS Departamento de Alimentos

FECHA: 2024/JULIO/30

### DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN PRESENTE. -

Estimado Dr. Fajardo San Miguel,

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de **TESIS**, cuyo título es **"FABRICACIÓN DEL CEMENTO DE OXICLORURO DE MAGNESIO CON PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS PARA LA DESCONTAMINACIÓN AMBIENTAL"**, que presenta el MC. LUIS FELIPE RODRÍGUEZ ALFARO, como requisito parcial para obtener el grado de **DOCTOR EN INGENIERÍA**, del programa **DOCTORADO EN INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL**.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento **CUENTA** con la calidad y nivel **CIENTÍFICO**, adecuados para su defensa, por lo que dictamino que este trabajo sea **APROBADO**. Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente,

Dra. Mayra Z. Treviño Garza

Evaluador



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN Av. Pedro de Alba y Manuel L. Barragán s/n, Cd. Universitaria, C.P. 66450, A.P. 414 Y 790 San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México. Tel. (81) 83294110, ext. 3670



FACULTAD DE CIENCIAS BIOLÓGICAS Laboratorio de Inmunología y Virología

**DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL** SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN PRESENTE.-

Estimado Dr. Fajardo San Miguel,

Por medio de la presente, hago de su conocimiento que he finalizado la revisión del documento de TESIS, cuyo título es "FABRICACIÓN DEL CEMENTO DE OXICLORURO DE MAGNESIO CON PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS PARA LA DESCONTAMINACIÓN AMBIENTAL", que presenta el <u>MC. LUIS FELIPE RODRÍGUEZ ALFARO</u>, como requisito parcial para obtener el grado de DOCTOR EN INGENIERÍA, del programa DOCTORADO EN INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN INGENIERÍA AMBIENTAL.

Por lo anterior, me permito informar a Usted que el documento cuenta con la calidad y nivel CIENTÍFICO, adecuados para su defensa, por lo que dictamino que este trabajo sea aprobado.

Asimismo, anexo a este documento el formato de evaluación correspondiente, donde hago saber mis comentarios y observaciones al respecto.

Sin otro particular por el momento, me despido y quedo a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

Atentamente,

Ciudad Universitaria, a 2 de septiembre de 2024



#### Dr. José Manuel Vázquez Guillén

Profesor de Tiempo Completo Titular A Laboratorio de Inmunología y Virología Facultad de Ciencias Biológicas Universidad Autónoma de Nuevo León jose.vazquezgll@uanl.edu.mx 8183294115 / Ext. 6423



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN Av. Pedro de Alba y Manuel L. Barragán s/n, Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México. C.P. 66 455, A.P. 67-F • 81 83294115, 8183294000 ext. 6425





FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

# Comprobante de corrección de escritos

NOMBRE: LUIS FELIPE RODRIGUEZ ALFARO
TIPO DE DOCUMENTO: ARTÍCULO 🗌 TESIS 📴 PI 🔲 OTRO 🗌
TÍTULO DEL DOCUMENTO A REVISAR: <u>FABRICACIÓN DEL CEMENTO DE OXICLORURO DE</u> <u>MAGNESIO CON PROPIEDADES FOTOCATALÍTICAS</u> <u>PARA LA DESCONTAMINACIÓN AMBIENTAL</u>
RECOMENDACIONES ADICIONALES:
REALIZAR LAS CORRECCIONES QUE APAREZCAN EN LA TESIS IMPRESA
*Este documento certifica la corrección <u>DEFINITIVA</u> del trabajo arriba identificado, en los aspectos: ortográfico, metodológico y estilístico.
Arq. Ramón Longoria Ramírez
Asesor Profesionista de Apoyo         Dr. Gerardo Fajardo San Miguel         Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación E Posgrado E Investigació
$\sim$



Av. Universidad S/N Cd. Universitaria San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, C.P.P. 66455 Tels. (81) 14424400 ext. 4448 | 83294000 ext. 7216, 7234 <u>correo electrónico: spi.fic@uanl.mx</u>

#### TÍTULO DE LA TESIS

"Fabricación del cemento de oxicloruro de magnesio con propiedades fotocatalíticas para la descontaminación ambiental"

Aprobación de la tesis

Dra. Edith Luévano Hipólito

Dra. Leticia Myriam Torres Martínez

Dr. Daniel Sánchez Martínez

Dra. Mayra Zulema Treviño Garza

Dr. José Manuel Vázquez Guillén

DR. GERARDO FAJARDO SAN MIGUEL\_\_\_

SUBDIRECTOR DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

Aprende del ayer. Vive para hoy. Ten esperanza para el mañana... y descansa esta tarde *Snoopy* 

### **Dedicatoria**

#### A mi abuelita Amalia

A quien le dedico la siguiente canción:

amigos veré 🎤 Siempre creí no poder continuar  $^{\wedge}$ sí me dieras el adiós 🔊 los tengo lo sé  $^{\wedge}$ aunque sólo seguiré 🎤 ya no estás y sigo de pie  $^{\wedge}$ y me prometí olvidarme de ti 👌 dios sabrá el por qué  $^{\wedge}$ fracasando al intentar  $\mathbb{J}$ tu adiós no me mató 🎤 no muere el mundo sin ti pero lo que logró 🎤 fue llenarme de dolor  $^{\wedge}$ pero lo hace gris la luna saldrá 🎤 no muere el mundo sin ti 🔊 mareas vendrán pero lo hace gris *A* aunque no estés aquí  $\checkmark$ la luna saldrá 🎤 mareas vendrán 🔊 el tiempo en su andar  $^{\wedge}$ no lo detendrá 🎤 aunque no estés aquí 🔊 porque te has ido de mi  $^{\wedge}$ el tiempo en su andar  $^{\wedge}$ mis heridas se olvidarán 👌 no lo detendrá 🎤 porque te has ido de mi  $^{\wedge}$ y la vida seguirá  $^{\wedge}$ mis heridas se olvidarán 🔊 no muere el mundo sin ti y la vida seguirá 🄊 pero lo hace... gris *b* Emilio Navaira no muere el mundo sin ti 🔊 pero lo hace gris  $\mathbb{A}$ Ahora, allá en aún tengo que hacer  $^{\wedge}$ el cielo tengo y tengo salud  $^{\wedge}$ una estrella que siempre brilla y un breve sonrisa 🔊 sólo para mi



### Agradecimientos

Expreso mi agradecimiento a la Dra. Edith Luévano Hipólito como directora de tesis. Agradezco profundamente a los sinodales, Dra. Leticia Myriam Torres Martínez, Dr. Daniel Sánchez Martínez, Dra. Mayra Zulema Treviño Garza y Dr. José Manuel Vázquez Guillén, por sus comentarios y sugerencias que enriquecieron mi trabajo doctoral.

Agradezco a la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), al Instituto de Ingeniería Civil y al Departamento de Ecomateriales y Energía por brindarme la oportunidad de realizar mis estudios de posgrado y por permitirme el uso de sus equipos analíticos avanzados. De manera especial, deseo agradecer a los técnicos y administrativos: Javier Martínez, Ángel Díaz, Elizabeth Guerrero, Laura Villarreal, Silvia López, así como a los demás compañeros del departamento, por su inestimable ayuda con las muestras y los análisis químicos.

Extiendo mi gratitud a la Facultad de Ciencias Biológicas y al Laboratorio de Inmunología y Virología de la UANL, especialmente a Paola, por la realización de las pruebas antimicrobianas de mis muestras cementantes. También agradezco al Laboratorio de Investigación e Innovación de Materiales de Construcción (LIIMC) por el apoyo brindado en el análisis de mis muestras cementantes. De igual manera, agradezco al Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) por la realización de los análisis de resistencia a la compresión y de difracción de rayos X.

Por último, agradezco al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCyT) por el apoyo otorgado a través de la beca de doctorado número 805191, así como por el financiamiento proporcionado a través de los proyectos: Paradigmas y Fronteras de la Ciencia 320379 y Cátedras CONAHCyT 1060.

# Índice de contenido

Capítulo 1
Introducción1
1.1 Fotocatálisis heterogénea
1.1.1 Principios básicos de la fotocatálisis heterogénea
1.1.2 Generación de las especies reactivas de oxígeno10
1.1.3 Parámetros que influyen en el proceso fotocatalítico11
1.1.4 Adsorción de los contaminantes para el proceso de fotocatálisis16
1.1.5 Dióxido de Titanio utilizado como fotocatalizador20
1.1.5.1 Dióxido de Titanio sintetizado a partir del mineral ilmenita24
1.2 Materiales de construcción fotocatalíticos
1.2.1 Cementos fotocatalíticos: innovación en la construcción sostenible
1.2.2 Descontaminación ambiental mediante la aplicación de cementos fotocatalíticos
1.2.2.1 Propiedad de descontaminación del aire
1.2.2.2 Propiedad autolimpiante
1.2.2.3 Propiedad antimicrobiana
1.2.3 Problema ambiental por el uso del cemento Portland ordinario como material de soporte para el fotocatalizador
1.2.3.1 Cementos alternativos ecoeficientes explorados como sustitutos del CPO
1.3 Cemento de oxicloruro de Magnesio (MOC)56
1.3.1 Fases minerales presentes en el MOC: composición, formación y morfología56
1.3.2 Importancia del control de calidad del MgO utilizado para la fabricación del MOC58
1.3.3 Activación del MgO para ser usado como componente en la fabricación del MOC
1.3.4 Cambios en la relación molar MgO/H2O y su efecto en el rendimiento mecánico del MOC60
1.3.5 Propiedades químicas, físicas y mecánicas del MOC
1.3.6 Beneficios ambientales en la fabricación del MOC
1.3.7 Aplicaciones prácticas del MOC como elemento principal

1.3.8 Baja estabilidad del MOC frente a la humedad y su solución	67
1.3.8.1 Efecto de la incorporación de ácidos orgánicos en la estabilidad del MOC	69
1.3.8.2 Efecto de la incorporación de residuos industriales en la estabilidad del MOC	71
1.3.9 Fuentes minerales para la fabricación del cemento MOC	77
1.3.10Antecedentes de la actividad fotocatalítica del MOC	81
1.4 Justificación	86
1.5 Hipótesis	86
1.6 Objetivos	86

Método experimental	
2.1 Materiales y reactivos	
2.2 Preparación de las muestras MOC	90
2.3 Caracterización de los materiales	91
2.3.1 Difracción de rayos X (DRX)	91
2.3.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	92
2.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	93
2.3.4 Espectroscopía de luz UV-Visible (UV-Vis)	94
2.3.5 Fisisorción de nitrógeno (BET)	96
2.3.6 Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TGA/DTA)	97
2.3.7 Fluorescencia de rayos X (FRX)	98
2.4 Evaluación de las propiedades mecánicas del MOC	
2.4.1 Pruebas de resistencia a la compresión	
2.4.2 Ensayos de Dureza superficial por nanoindentación	
2.5 Ensayos fotocatalíticos	
2.5.1 Ensayos para evaluar la eficiencia de autolimpieza	
2.5.2 Ensayos para evaluar la eficiencia antimicrobiana	
2.6 Evaluación de la estabilidad a la humedad de los MOC	

2.7 Recuperación del MgO a partir del mineral dolomita	.112
2.8 Recuperación del TiO <sub>2</sub> a partir del mineral ilmenita	.117

Evaluación del cambio en la relación molar MgO/H <sub>2</sub> O en las propiedades químicas	
y mecánicas del MOC	120
3.1 Caracterización de las muestras MOC con distinta relación molar MgO/H2O	122
3.2 Dureza superficial del MOC con distinta relación molar MgO/H2O	127
3.3 Conclusiones particulares sobre el análisis de las muestras MOC con distinta relación molar	
MgO/H <sub>2</sub> O	129

# Capítulo 4

Análisis de la calidad de diferentes productos comerciales de MgO para	ı la
fabricación del MOC	131
4.1 Caracterización del polvo MgO de grado analítico de cada una de las marcas comerciales	. 132
4.2 Efecto del uso de diferentes fuentes de MgO en la formación del MOC	. 133
4.3 Análisis de la dureza superficial de las muestras MOC fabricadas con distintas marcas de MgO grado analítico	de 136
4.4 Conclusiones particulares sobre las muestras MOC fabricadas con distintas marcas de MgO de	. 150
grado analítico	138

Diseño, fabricación y evaluación del MOC fotocatalítico	140
5.1 Análisis de las propiedades físicoquímicas de las nanopartículas de TiO2 usadas como	
fotocatalizador	141
5.2 Caracterización de las muestras MOC fotocatalíticas	142
5.2.1 Caracterización estructural del MOC fotocatalítico	143
5.2.2 Caracterización de los grupos funcionales de los prototipos MOC fotocatalíticos	144
5.2.3 Caracterización morfológica de los prototipos MOC fotocatalíticos	146
5.2.4 Caracterización óptica de los prototipos MOC fotocatalíticos	

5.2.5 Evaluación de las propiedades mecánicas de los prototipos MOC fotocatalíticos	149
5.3 Evaluación de la actividad autolimpiante de los prototipos MOC fotocatalíticos	
5.4 Evaluación de la actividad antimicrobiana de los prototipos MOC fotocatalíticos	
5.4.1 Mecanismo de la actividad fotocatalítica del MOC	159
5.5 Conclusiones particulares de la caracterización y evaluación fotocatalítica de los proto	otipos MOC
fotocatalíticos	

Optimización de la actividad fotocatalítica y estabilidad del MOC	164
6.1 Efecto de la adición de ácido cítrico y ceniza volante al MOC	166
6.1.1 Caracterización de las muestras MOC adicionadas con ácido cítrico y ceniza volante	167
6.1.2 Dureza superficial de las muestras MOC adicionadas con ácido cítrico y ceniza volante	171
6.2 Optimización de la formulación del MOC fotocatalítico para lograr una alta eficiencia fotoca y estabilidad a la humedad	talítica 175
6.2.1 Caracterización y análisis de las muestras MOC del diseño de experimentos	176
6.2.2 Ensayos de la estabilidad a la humedad de las muestras MOC fotocatalíticas	184
6.2.3 Eficiencia autolimpiante de las muestras MOC del diseño de experimentos	190
6.2.4 Optimización de la eficiencia autolimpiante y la estabilidad a la humedad del MOC fotocatalítico	192
6.2.4.1 Pruebas de resistencia a la compresión del MOC optimizado	199
6.2.4.2 Evaluación de la eficiencia en autolimpieza del MOC optimizado bajo irradiación solar	
6.2.4.3 Evaluación de la actividad antimicrobiana del MOC optimizado	204
6.2.4.4 Monitoreo de los prototipos MOC optimizado y fotocatalítico expuestos a condicion naturales de intemperismo durante 90 días	nes 207
6.2.4.5 Análisis del costo económico y del beneficio ambiental para el prototipo MOC optimizado en comparación al CPO	211
6.3 Conclusiones particulares sobre los ensayos de estabilidad a la humedad	221

Recuperación del MgO a partir del mineral dolomita22	4
7.1 Caracterización de las muestras MgO obtenidas a partir de dolomita	25
7.2 Caracterización y comparación de las muestras MOC elaboradas a partir del MgO recuperado de l dolomita	a 29
<ul> <li>7.2.1 Actividad fotocatalítica de autolimpieza de las muestras MOC elaboradas a partir del MgO</li> <li>recuperado de la dolomita</li></ul>	33
7.2.2 Evaluación de las propiedades mecánicas de las muestras MOC elaboradas a partir del MgO recuperado de la dolomita	5
<ul> <li>7.2.3 Análisis del coeficiente de estabilidad a la humedad de las muestras MOC elaboradas a partir del MgO recuperado de la dolomita</li></ul>	
7.3 Conclusiones particulares sobre la recuperación del MgO a partir del mineral dolomita	;9

Recuperación del TiO <sub>2</sub> a partir del mineral ilmenita241
8.1 Caracterización de las muestras recuperadas a partir del mineral ilmenita
8.2 Optimización del diseño para incrementar la recuperación del TiO <sub>2</sub> a partir del mineral ilmenita 245
8.2.1 Actividad de autolimpieza de distintas mezclas MOC funcionalizadas con TiO <sub>2</sub> recuperado de la ilmenita
8.3 Conclusiones particulares sobre la recuperación del TiO <sub>2</sub> a partir del mineral ilmenita

Conclusiones generales y recomendaciones	
Divulgación y participación en congresos	
Referencias bibliográficas consultadas	

# Lista de figuras

Figura 1 – Ilustración esquemática del proceso de fotocatálisis de un semiconductor. $hv = fotón de energía, hBV + =$
hueco positivo en la banda de valencia, $eBC - =$ electrón en la banda de conducción, A = especie aceptadora de
electrones. $A^-$ = especie reducida. $D$ = especie donadora de electrones. $D^+$ = especie oxidada8
Figura 2 – Factores que influyen en el proceso fotocatalítico
Figura 3 - Representación del fenómeno de adsorción de los contaminantes sobre la superficie de un material de
construcción fotocatalítico. Imagen modificada de [57]17
Figura 4 – Espectro de luz solar y espectro de absorción de la anatasa. Datos tomados de [73] para el espectro solar y
[74] para el espectro de la anatasa
Figura 5 – Modelo del proceso de descontaminación del aire (ej. NOx) vía fotocatálisis en un material cementante
fotocatalítico
Figura 6 - Modelo esquemático que muestra la contaminación a la que está expuesta una fachada típica de cemento
blanco en un ambiente urbano y como altera su apariencia visual. Imagen modificada de [57]40
Figura 7 – Modelo que ejemplifica el proceso de autolimpieza: a) la parte orgánica del contaminante es degradada por
fotocatálisis dificultando su adherencia a la superfície, b) las gotas de agua se deslizan por la propiedad
superhidrofóbica del material absorbiendo los contaminantes a su paso y c) los contaminantes son removidos
fácilmente deiando una superficie limpia. Imagen modificada de [57]
Figura 8 – Ilustración del posible mecanismo de inhibición de los microorganismos a través del proceso de fotocatálisis.
(a) Ataque al microorganismo a través de las ROS, iniciando con la pared y membrana celular, proceso que se le
conoce como estrés oxidativo. (b) Desactivación del microorganismo, cuando las ROS perforan al patógeno dañando
su núcleo y provocando la salida de su material interior. Imagen modificada de $[57]$ 45
Figura 9 – Diagrama ternario MoO-MoCl2-H2O para la elaboración del cemento MOC a temperatura ambiente ( $25 \pm$
3°C) Imagen modificada de lin (2020)
Figure 10 – Proniedades destacadas del MOC
Figura 10 – Línea del tiempo que muestra cómo ha evolucionado de forma general las anlicaciones del MOC 67
Figure 12 – Número anual de artículos nublicados sobre la resistencia a la humedad del MOC Datos tomados de [230]
Figura 13 – Línea del tiempo que muestra los antecedentes encontrados hasta la fecha sobre el cemento MOC
fotocatalítico
Figura 14 – Metodología utilizada para la elaboración de las muestras MOC 90
Figura 15 – Método usado para evaluar la eficiencia en autolimpieza de las muestras MOC con propiedades
fotocatalíticas
Figura 16 – Método usado para evaluar la actividad antimicrobiana de las muestras MOC con propiedades
fotocatalíticas
Figura 17 – Método empleado para los ensavos de estabilidad a la humedad de las muestras MOC 110
Figure 18 – Método empleado para la recuperación del M $\alpha$ O a partir del mineral dolomita (115
Figura 19 – Método empleado para la recuperación del TiO <sub>2</sub> a partir del mineral ilmenita 118
Figure 20 – Etanas en las que fue dividida la presente investigación doctoral sobre el cemento $MOC$ 121
Figure 20 – Diffractor and the dividual tap Section of distinta relación molar en MGO/H $_{20}$ C = tamaño de cristalito
Figura 22 – Espectros ETIR de las muestras MOC con distinta relación molar MgO/H2O 125
Figura 22 – Espectros FTIR de las muestras MOC con distinta relación molar MgO/H <sub>2</sub> O
Figura 22 – Espectros FTIR de las muestras MOC con distinta relación molar MgO/H <sub>2</sub> O
Figura 22 – Espectros FTIR de las muestras MOC con distinta relación molar MgO/H <sub>2</sub> O
Figura 22 – Espectros FTIR de las muestras MOC con distinta relación molar MgO/H2O.       125         Figura 23 – Imágenes SEM de las muestras MOC con distinta relación molar MgO/H2O.       127         Figura 24 – DRX de los polvos de MgO de grado analítico usados como materia prima del MOC.       132         Figura 25 – DRX de las muestras MOC elaboradas con distintas marcas comerciales de MgO de grado analítico.       134         Figura 26 – ETIR de las muestras MOC elaboradas con distintas marcas comerciales de MgO de grado analítico.       135
Figura 22 – Espectros FTIR de las muestras MOC con distinta relación molar MgO/H <sub>2</sub> O
Figura 22 – Espectros FTIR de las muestras MOC con distinta relación molar MgO/H <sub>2</sub> O
Figura 22 – Espectros FTIR de las muestras MOC con distinta relación molar MgO/H <sub>2</sub> O
<ul> <li>Figura 22 – Espectros FTIR de las muestras MOC con distinta relación molar MgO/H2O.</li> <li>125</li> <li>Figura 23 – Imágenes SEM de las muestras MOC con distinta relación molar MgO/H2O.</li> <li>127</li> <li>Figura 24 – DRX de los polvos de MgO de grado analítico usados como materia prima del MOC.</li> <li>132</li> <li>Figura 25 – DRX de las muestras MOC elaboradas con distintas marcas comerciales de MgO de grado analítico.</li> <li>134</li> <li>Figura 26 – FTIR de las muestras MOC elaboradas con distintas marcas comerciales de MgO de grado analítico.</li> <li>135</li> <li>Figura 27 – SEM de las muestras MOC elaboradas con distintas marcas comerciales de MgO de grado analítico.</li> <li>136</li> <li>Figura 28 – Caracterización de las nanopartículas de TiO2 utilizada como fotocatalizador: (a) difractograma, (b) imagen SEM con información elemental por EDS, (c) distribución del tamaño de partícula y (d) espectro de absorción UV-</li> </ul>
Figura 22 – Espectros FTIR de las muestras MOC con distinta relación molar MgO/H2O.       125         Figura 23 – Imágenes SEM de las muestras MOC con distinta relación molar MgO/H2O.       127         Figura 24 – DRX de los polvos de MgO de grado analítico usados como materia prima del MOC.       132         Figura 25 – DRX de las muestras MOC elaboradas con distintas marcas comerciales de MgO de grado analítico.       134         Figura 26 – FTIR de las muestras MOC elaboradas con distintas marcas comerciales de MgO de grado analítico.       135         Figura 27 – SEM de las muestras MOC elaboradas con distintas marcas comerciales de MgO de grado analítico.       136         Figura 28 – Caracterización de las nanopartículas de TiO2 utilizada como fotocatalizador: (a) difractograma, (b) imagen       142         Vis.       142
Figura 22 – Espectros FTIR de las muestras MOC con distinta relación molar MgO/H2O.       125         Figura 23 – Imágenes SEM de las muestras MOC con distinta relación molar MgO/H2O.       127         Figura 24 – DRX de los polvos de MgO de grado analítico usados como materia prima del MOC.       132         Figura 25 – DRX de las muestras MOC elaboradas con distintas marcas comerciales de MgO de grado analítico.       134         Figura 26 – FTIR de las muestras MOC elaboradas con distintas marcas comerciales de MgO de grado analítico.       135         Figura 27 – SEM de las muestras MOC elaboradas con distintas marcas comerciales de MgO de grado analítico.       136         Figura 28 – Caracterización de las nanopartículas de TiO2 utilizada como fotocatalizador: (a) difractograma, (b) imagen       136         Figura 29 – Difractogramas DRX los prototipos MOC fotocatalíticos con diferentes porcentajes de TiO2.       142         Figura 30 – Espectros ETIR de los prototipos MOC fotocatalíticos con diferente contenido de TiO2.       145
Figura 22 – Espectros FTIR de las muestras MOC con distinta relación molar MgO/H2O.       125         Figura 23 – Imágenes SEM de las muestras MOC con distinta relación molar MgO/H2O.       127         Figura 24 – DRX de los polvos de MgO de grado analítico usados como materia prima del MOC.       132         Figura 25 – DRX de las muestras MOC elaboradas con distintas marcas comerciales de MgO de grado analítico.       134         Figura 26 – FTIR de las muestras MOC elaboradas con distintas marcas comerciales de MgO de grado analítico.       135         Figura 27 – SEM de las muestras MOC elaboradas con distintas marcas comerciales de MgO de grado analítico.       136         Figura 28 – Caracterización de las nanopartículas de TiO2 utilizada como fotocatalizador: (a) difractograma, (b) imagen       136         Figura 29 – Difractogramas DRX los prototipos MOC fotocatalíticos con diferentes porcentajes de TiO2.       144         Figura 30 – Espectros FTIR de los prototipos MOC fotocatalíticos con diferente contenido de TiO2.       144         Figura 31 – Imágenes SEM de los prototipos de MOC fotocatalíticos (a) MOC-Referencia.       145
Figura 22 – Espectros FTIR de las muestras MOC con distinta relación molar MgO/H2O.       125         Figura 23 – Imágenes SEM de las muestras MOC con distinta relación molar MgO/H2O.       127         Figura 24 – DRX de los polvos de MgO de grado analítico usados como materia prima del MOC.       132         Figura 25 – DRX de las muestras MOC elaboradas con distintas marcas comerciales de MgO de grado analítico.       134         Figura 26 – FTIR de las muestras MOC elaboradas con distintas marcas comerciales de MgO de grado analítico.       135         Figura 27 – SEM de las muestras MOC elaboradas con distintas marcas comerciales de MgO de grado analítico.       136         Figura 28 – Caracterización de las nanopartículas de TiO2 utilizada como fotocatalizador: (a) difractograma, (b) imagen       136         Figura 29 – Difractogramas DRX los prototipos MOC fotocatalíticos con diferentes porcentajes de TiO2.       144         Figura 30 – Espectros FTIR de los prototipos MOC fotocatalíticos: (a) MOC-Referencia. (b) MOC-1%TiO2. (c)       140         MOC 3%/TiO2. (c) MOC-7%/TiO2. (c) MOC-1%/TiO2. (c)       140
Figura 22 – Espectros FTIR de las muestras MOC con distinta relación molar MgO/H2O.       125         Figura 23 – Imágenes SEM de las muestras MOC con distinta relación molar MgO/H2O.       127         Figura 24 – DRX de los polvos de MgO de grado analítico usados como materia prima del MOC.       132         Figura 25 – DRX de las muestras MOC elaboradas con distintas marcas comerciales de MgO de grado analítico.       134         Figura 26 – FTIR de las muestras MOC elaboradas con distintas marcas comerciales de MgO de grado analítico.       135         Figura 27 – SEM de las muestras MOC elaboradas con distintas marcas comerciales de MgO de grado analítico.       136         Figura 28 – Caracterización de las nanopartículas de TiO2 utilizada como fotocatalizador: (a) difractograma, (b) imagen       136         Figura 29 – Difractogramas DRX los prototipos MOC fotocatalíticos con diferentes porcentajes de TiO2.       144         Figura 30 – Espectros FTIR de los prototipos MOC fotocatalíticos: (a) MOC-Referencia. (b) MOC-1%TiO2. (c)       145         Figura 31 – Imágenes SEM de los prototipos de MOC fotocatalíticos: (a) MOC-Referencia. (b) MOC-1%TiO2. (c)       140         MOC -3%TiO2. (d) MOC-5%TiO2. (e) MOC-7%TiO2. (f) MOC-10%TiO2.       146         Figura 32       Manas elementales EDS de las muestras MOC fotocatalíticos.       28       28       28       145
Figura 22 – Espectros FTIR de las muestras MOC con distinta relación molar MgO/H2O.       125         Figura 23 – Imágenes SEM de las muestras MOC con distinta relación molar MgO/H2O.       127         Figura 24 – DRX de los polvos de MgO de grado analítico usados como materia prima del MOC.       132         Figura 25 – DRX de las muestras MOC elaboradas con distintas marcas comerciales de MgO de grado analítico.       134         Figura 26 – FTIR de las muestras MOC elaboradas con distintas marcas comerciales de MgO de grado analítico.       135         Figura 27 – SEM de las muestras MOC elaboradas con distintas marcas comerciales de MgO de grado analítico.       136         Figura 28 – Caracterización de las nanopartículas de TiO2 utilizada como fotocatalizador: (a) difractograma, (b) imagen       142         Figura 29 – Difractogramas DRX los prototipos MOC fotocatalíticos con diferentes porcentajes de TiO2.       144         Figura 30 – Espectros FTIR de los prototipos MOC fotocatalíticos: (a) MOC-Referencia. (b) MOC-1%TiO2. (c)       145         Figura 31 – Imágenes SEM de los prototipos de MOC fotocatalíticos: (a) MOC-Referencia. (b) MOC-1%TiO2. (c)       146         Figura 32 – Mapas elementales EDS de las muestras MOC fotocatalíticas. Se presenta únicamente la distribución de       147
Figura 22 – Espectros FTIR de las muestras MOC con distinta relación molar MgO/H2O.       125         Figura 23 – Imágenes SEM de las muestras MOC con distinta relación molar MgO/H2O.       127         Figura 24 – DRX de los polvos de MgO de grado analítico usados como materia prima del MOC.       132         Figura 25 – DRX de las muestras MOC elaboradas con distintas marcas comerciales de MgO de grado analítico.       134         Figura 26 – FTIR de las muestras MOC elaboradas con distintas marcas comerciales de MgO de grado analítico.       135         Figura 27 – SEM de las muestras MOC elaboradas con distintas marcas comerciales de MgO de grado analítico.       136         Figura 28 – Caracterización de las nanopartículas de TiO2 utilizada como fotocatalizador: (a) difractograma, (b) imagen       142         Figura 29 – Difractogramas DRX los prototipos MOC fotocatalíticos con diferentes porcentajes de TiO2.       144         Figura 30 – Espectros FTIR de los prototipos MOC fotocatalíticos: (a) MOC-Referencia. (b) MOC-1%TiO2. (c)       145         Figura 31 – Imágenes SEM de los prototipos de MOC fotocatalíticos: (a) MOC-Referencia. (b) MOC-1%TiO2. (c)       146         Figura 32 – Mapas elementales EDS de las muestras MOC fotocatalíticos. Se presenta únicamente la distribución de magnesio y titanio de cada cemento estudiado. En la parte inferior de la figura se expone la escala.       147         Figura 33 – Espectros da alsorción LUV-Vis de las muestras MOC fotocatalíticos con diferente únicamente la distribución de magnesio y titanio de cada cemento estudiado. En la parte inferior de la figura s
Figura 22 – Espectros FTIR de las muestras MOC con distinta relación molar MgO/H2O.       125         Figura 23 – Imágenes SEM de las muestras MOC con distinta relación molar MgO/H2O.       127         Figura 24 – DRX de los polvos de MgO de grado analítico usados como materia prima del MOC.       132         Figura 25 – DRX de las muestras MOC elaboradas con distintas marcas comerciales de MgO de grado analítico.       134         Figura 26 – FTIR de las muestras MOC elaboradas con distintas marcas comerciales de MgO de grado analítico.       135         Figura 27 – SEM de las muestras MOC elaboradas con distintas marcas comerciales de MgO de grado analítico.       136         Figura 28 – Caracterización de las nanopartículas de TiO2 utilizada como fotocatalizador: (a) difractograma, (b) imagen       142         Figura 29 – Difractogramas DRX los prototipos MOC fotocatalíticos con diferentes porcentajes de TiO2.       144         Figura 30 – Espectros FTIR de los prototipos MOC fotocatalíticos: (a) MOC-Referencia. (b) MOC-1%TiO2. (c)       145         Figura 31 – Imágenes SEM de los prototipos de MOC fotocatalíticos: (a) MOC-Referencia. (b) MOC-1%TiO2. (c)       146         Figura 32 – Mapas elementales EDS de las muestras MOC fotocatalíticas. Se presenta únicamente la distribución de magnesio y titanio de cada cemento estudiado. En la parte inferior de la figura se expone la escala.       147         Figura 33 – Espectros de absorción UV-Vis de las muestras MOC fotocatalíticas con diferentes porcentajes de TiO2.       140
Figura 22 – Espectros FTIR de las muestras MOC con distinta relación molar MgO/H2O.       125         Figura 23 – Imágenes SEM de las muestras MOC con distinta relación molar MgO/H2O.       127         Figura 24 – DRX de los polvos de MgO de grado analítico usados como materia prima del MOC.       132         Figura 25 – DRX de las muestras MOC elaboradas con distintas marcas comerciales de MgO de grado analítico.       134         Figura 26 – FTIR de las muestras MOC elaboradas con distintas marcas comerciales de MgO de grado analítico.       135         Figura 27 – SEM de las muestras MOC elaboradas con distintas marcas comerciales de MgO de grado analítico.       136         Figura 28 – Caracterización de las nanopartículas de TiO2 utilizada como fotocatalizador: (a) difractograma, (b) imagen SEM con información elemental por EDS, (c) distribución del tamaño de partícula y (d) espectro de absorción UV-Vis.       142         Figura 30 – Espectros FTIR de los prototipos MOC fotocatalíticos con diferentes porcentajes de TiO2.       144         Figura 31 – Imágenes SEM de los prototipos de MOC fotocatalíticos: (a) MOC-Referencia. (b) MOC-1%TiO2. (c) MOC-3%TiO2. (d) MOC-5%TiO2. (e) MOC-7%TiO2. (f) MOC-10%TiO2.       146         Figura 32 – Mapas elementales EDS de las muestras MOC fotocatalíticas. Se presenta únicamente la distribución de magnesio y titanio de cada cemento estudiado. En la parte inferior de la figura se expone la escala.       147         Figura 33 – Espectros de absorción UV-Vis de las muestras MOC fotocatalíticas con diferentes porcentajes de TiO2.       146         Figura 33 – Espectro

Figura 35 - Dureza superficial por nanoindentación de los prototipos MOC fotocatalíticos con diferentes concentraciones de TiO2. Las medias que no comparten una letra en común en superíndice son significativamente Figura 36 – Eficiencia de autolimpieza de los prototipos MOC fotocatalíticos con diferentes concentraciones de  $TiO_2$ usando tres contaminantes modelos diferentes (azul de metileno, rodamina b y negro reactivo 5), expuestos bajo dos Figura 37 – Eliminación del colorante de las superficies del MOC fotocatalítico: (a) azul de metileno, (b) rodamina B y (c) negro reactivo 5, mediante fotocatálisis en diferentes tipos de entornos. Muestras MOC con 3%wt. de TiO2 usada como referencia. h = hora. c = ciclo......157 Figura 38 - Fotografías de la actividad antimicrobiana de muestras MOC con 10 % de TiO<sub>2</sub> frente a (a) bacterias Figura 39 – Difractogramas de las muestras MOC adicionadas con (a) ácido cítrico y (b) ceniza volante a distintos Figura 40 – Espectros FTIR de las muestras MOC adicionadas con (a) ácido cítrico y (b) ceniza volante con distintos Figura 41 - (a-c) Imágenes SEM de las muestras MOC adicionadas con ácido cítrico y (d-f) con ceniza volante en Figura 42 - Diagrama de intervalos de Dureza superficial promedio vs. porcentaje de ácido cítrico y (b) Gráfico de Figura 43 - Difractogramas de las muestras MOC del diseño de experimento, agrupadas de acuerdo con su relación molar (a) MgO/H<sub>2</sub>O = 5/13, (b) MgO/H<sub>2</sub>O = 5/14 y (c) MgO/H<sub>2</sub>O = 5/15. Leyenda dentro de los paréntesis: [%AC, Figura 44 – Espectros FTIR de las muestras MOC del diseño de experimento, agrupadas de acuerdo con su relación Figura 45 – Imágenes SEM de las muestras MOC del diseño de experimentos : (a) MOC-(0, 3, 5/13), (b) MOC-(1, 5, Figura 46 - Dureza superficial de las muestras MOC del diseño de experimentos. Las muestras están agrupadas de acuerdo con su relación molar (a) MgO/H<sub>2</sub>O = 5/13, (b) MgO/H<sub>2</sub>O = 5/14 y (c) MgO/H<sub>2</sub>O = 5/15. Las medias que no Figura 47 – Coeficiente de estabilidad a la humedad (CEH) de los prototipos MOC fotocatalíticos. Grupo de prototipos MOC con relaciones molares MgO/H<sub>2</sub>O de: (a) 5/13, (b) 5/14 y (c) 5/15. Las medias que no comparten una letra en Figura 48 – Esquemas que muestran los efectos de los aditivos (CV y AC) en la estabilidad a la humedad de un MOC convencional en comparación con un MOC optimizado. (a) en un MOC convencional, la humedad penetra a través de los microporos presentes en la matriz del cementante. (b) la humedad una vez adentro, empieza a afectar a las fases cristalinas disminuyendo su calidad. (c) en un MOC optimizado, la humedad cae sobre la superficie del cementante. (d) Sin embargo, la humedad no penetra, sino que permanece en el exterior debido a que la CV, junto con una fase cristalina tipo gel, rellenaron los microporos. Además la fase cristalina permanece recubierta por citrato de magnesio, Figura 49 – Eficiencia de autolimpieza en la remoción del RB5 de los prototipos MOC fotocatalíticos con ácido cítrico y ceniza volante a distintas concentraciones. Relación molar MgO/H2O igual a: (a) 5/13, (b) 5/14 y (c) 5/15. .....191 Figura 50 – (a) Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para el coeficiente de estabilidad a la humedad y (b) Figura 51 – (a) Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para la eficiencia en autolimpieza del MOC. (b) Gráfica de efectos principales para la eficiencia en autolimpieza del MOC......198 Figura 52 - Resistencia a la compresión de los prototipos MOC optimizado y fotocatalítico de referencia antes y después Figura 53 - Coeficiente de estabilidad a la humedad (CEH) de los prototipos MOC optimizado y fotocatalítico de Figura 54 - Eficiencias en autolimpieza de los prototipos MOC optimizado y fotocatalítica expuestas a la irradiación Figura 55 - Fotografías de los prototipos MOC optimizados que muestran actividad antimicrobiana en forma de zona Figura 56 – (a) Esquema de la disposición de las muestras MOC de control, fotocatalítica y optimizada, en la terraza del Instituto de Ingeniería Civil de la UANL. (b) Diagrama que ilustra el promedio semanal de la irradiación solar, nubosidad y la precipitación registrada en el área de estudio a lo largo de los 90 días de duración del experimento. Figura 57 – Monitoreo de los prototipos MOC (a) optimizado, (b) fotocatalítico de referencia y (c) de control. Antes y Figura 58 – Diagramas DRX de las muestras obtenidas del diseño de experimento factorial 2<sup>5</sup> para la obtención del 

### UANL

Figura 60 – Imágenes SEM de las muestras obtenidas del diseño de experimento factorial 2 <sup>5</sup> para la obtención del MgO a partir de la dolomita
Figura 61 – Espectros FTIR de cada grupo de muestras MOC elaboradas a partir del polvo de MgO sintético recuperado de la dolomita y comercial de grado analítico
Figura 62 – Imágenes SEM de cada grupo de muestras MOC elaboradas a partir del polvo de MgO sintético recuperado de la dolomita y comercial de grado analítico
Figura 63 – Resultados UV-Vis de cada grupo de muestras MOC elaboradas a partir del polvo de MgO sintético recuperado de la dolomita y comercial de grado analítico
Figura 64 – Eficiencia en autolimpieza de la remoción fotocatalítica del colorante RB5 para cada grupo de muestras MOC elaboradas a partir del polvo de MgO sintético recuperado de la dolomita y comercial de grado analítico234
Figura 65 – Resistencia a la compresión de cada grupo de muestras MOC elaboradas a partir del polvo de MgO sintético recuperado de la dolomita y comercial de grado analítico. Las medias que no comparten una letra en común en superíndice son significativamente diferentes
Figura 66 – Dureza superficial de cada grupo de muestras MOC elaboradas a partir del polvo de MgO sintético recuperado de la dolomita y comercial de grado analítico. El análisis estadístico se llevó a cabo mediante el método LSD de Fisher. Los valores se dan como medias de desviaciones estándar (n=5). Las medias que no comparten una latra en común en superíodica con significativamente diferentes.
Figura 67 – Coeficiente de estabilidad a la humedad (CEH) de cada grupo de muestras MOC elaboradas a partir del polvo de MgO sintético recuperado de la dolomita y comercial de grado analítico. El análisis estadístico se llevó a cabo mediante el método LSD de Fisher. Los valores se dan como medias de desviaciones estándar (n=2). Las medias que no comparten una letra en común en superíndice son significativamente diferentes
Figura 68 – Imágenes SEM de las muestras obtenidas por lixiviación de la ilmenita en ácidos débiles bajo diferentes condiciones de análisis. (a) y (b) FeTiO <sub>3</sub> -X (c) FeTiO <sub>3</sub> -A (d) FeTiO <sub>3</sub> -B (e) FeTiO <sub>3</sub> -C (f) FeTiO <sub>3</sub> -D
Figura 69 – Resultados FTIR de las muestras obtenidas por lixiviación de la ilmenita en ácidos débiles bajo diferentes condiciones de análisis
Figura 70 – Resultados DRX de las muestras obtenidas por lixiviación de la ilmenita en ácidos débiles bajo diferentes condiciones de análisis
Figura 71 – Espectros FTIR de las muestras del diseño de experimento para optimizar la recuperación del TiO <sub>2</sub> a partir del mineral ilmenita
Figura 72 – (a) Difractogramas de las muestras del diseño de experimento para optimizar la recuperación del TiO <sub>2</sub> a partir del mineral ilmenita. (b) Análisis semicuantitativo del contenido de las fases en cada muestra del diseño de experimento. TiO <sub>2</sub> (a): anatasa. TiO <sub>2</sub> (r): rutilo. 247
Figura 73 – Imágenes SEM representativas de las muestras del diseño de experimento para optimizar la recuperación del TiO <sub>2</sub> a partir del mineral ilmenita. (a) FeTiO <sub>3</sub> -04, (b) FeTiO <sub>3</sub> -07, (c) FeTiO <sub>3</sub> -08, (d) FeTiO <sub>3</sub> -09, (e) FeTiO <sub>3</sub> -12, (f) FeTiO <sub>3</sub> -13.
Figura 74 – (a) Espectros de absorción UV-Vis y (b) Función Kubelka-Munk, de las muestras del diseño de experimento para optimizar la recuperación del TiO <sub>2</sub> a partir del mineral ilmenita
Figura 75 – Eficiencia en autolimpieza de la remoción fotocatalítica del colorante RB5 de cada mezcla MOC funcionalizadas con TiO <sub>2</sub> sintético y comercial

# Lista de tablas

Tabla 1 – Empresas dedicadas a la venta de productos fotocatalíticos para el sector de la construcción	29
Tabla 2 – Aplicaciones en estructuras a base de cemento fotocatalítico	34
Tabla 3 – Estudios llevados a cabo sobre la propiedad de autolimpieza evaluadas a través de la remoción del colo	rante
en la superficie de muestras CPO fotocatalíticas funcionalizado con TiO2	43
Tabla 4 – Resumen de reportes sobre la propiedad antimicrobiana evaluada a través del método de difusión en ag	ar en
cementos fotocatalíticos	48
Tabla 5 – Cementos alternativos considerados más ecológicos con respecto al cemento Portland	54
Tabla 6 – Resumen de las investigaciones reportadas sobre el efecto de ácidos orgánicos en la estabilidad del l	MOC
frente a la humedad	69
Tabla 7 – Resumen de reportes sobre la incorporación de residuos industriales para aumentar la estabilidad del l	MOC
frente a la humedad	
Tabla 8 – Ciclo dentro de la cámara de intermerismo acelerado utilizado nara las muestras MOC fotocatalíticas	106
Tabla 9 – Composición química obtenida a través de ERX de la ceniza volante y de la escoria de alto horno usada	en el
nesente estudio	109
presente estaticitation de experimento factorial 3x2x3 para los ensavos de estabilidad a la humedad	111
Tabla 11 – Composición química de la dolomita obtenida por FRX	113
Tabla 12 Direção factorial $2^5$ para la evirancián del MaO de la dolomita	116
Tabla 12 – Disclo factorial 2 para la contractorio del fugo de la domina.	de la
ilmenta	110
militaria.	ir dal
mineral ilmanita	110
mineral mineral.	128
Tabla 15 – Efecto de acta polya de MaQ compresional de grado analítico en la durara superficiente de MaQ.	120
Tabla 10 – Electo de cada porvo de MgO confectar de grado anandico en la duteza supernetar del MOC.	1/9
Tabla 17 – Compose promotio de la cata protocipo moc notatimico segui el analisis EDS, informatos de las aficiantes de las destructuras de las motorinos MOC con diferentes desis de	<del>14</del> 0
haio irradiación solar y dantra da la cómera da intermensiona caelarado.	155
bajo inadiación solar y dentro de la canara de intemperismo aceretado.	torios
$E_{\rm rel}$ (aromagative) $v_{\rm s}$ successful and the statistical MOC condition therefore solutions do 1102 field a las bac	150
<i>E. con</i> (grannegarva) y 3. <i>cureus</i> (grannostiva).	172
Table 20 – Dureza superincial de las indestitas MOC con actuo curico y centra volane en distintas dos incactores.	.1/2
fabia 21 – Area superincia, tamano de poro prometro y volumen de poro total de las indestras MOC fotocatantica	102
actuo cintro y centra volante a distintas concentraciones a maidrar de como variable de recrusate el conficiencia de la confici	103
astabilidad e la humadad	104
estabilidad a la numedad.	194
facial 25 – ANOVA de las muestras MOC del diseño de experimento considerando como variable de respués	10C
enciencia de autoimpieza.	
Tabla 24 – Condiciones sugeridas para la fabricación de los prototipos MOC optimizado y fotocatálitico de refere	ncia.
	199
Tabla 25 – valores promedios de las eficiencias en autoimpieza del MOC optimizado y fotocatalítico de referenci	
la degradación de los tres contaminantes modelo utilizado (MB, RhB y MY).	204
Tabla 26 – Actividad antimicrobiana del MOC optimizado y de la muestra de referencia contra las bacterias $E$ , $co$	$\mathcal{H}_{i}, \mathcal{S}_{i}$
aureus, Salmonella sp. y L. monocytogenes.	205
Tabla $27 - Cotizacion de tres paneles de cemento de Im2 por 5 cm de espesor$	217
Tabla 28 – Area superficial de las muestras obtenidas del diseño de experimento factorial 2 <sup>3</sup> a partir de la dolo	mita.
	229
Tabla 29 – Valores promedios de las eficiencias en autolimpieza para cada grupo de muestras MOC elaboradas a j	partir
del polvo de MgO sintetico recuperado de la dolomita y del comercial de grado analítico.	235
1 abia 30 – Resultados del analisis EDS de las muestras obtenidas por lixiviación de la ilmenita en ácidos débiles	bajo
diferentes condiciones de análisis.	243
Tabla $31 - $ valores promedios de las eficiencias en autolimpieza de cada mezcla MOC funcionalizadas con	T1O <sub>2</sub>
sintetico y comercial	251

# Lista de abreviaturas

%wt.	Porciento en peso
$h_{BV}^+$	Huecos positivos en la banda de valencia
$e_{BC}^{-}$	Electrones activos en la banda de conducción
• <i>O</i> <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Radicales superóxido
•OH	Radicales hidroxilos
А	Especie aceptadora de electrones
$A^-$	Especie reducida
AC	Ácido cítrico
ADN	Ácido desoxirribonucleico
ANOVA	Análisis de varianza
BET	Brunauer, Emmett y Teller, técnica para análisis de área superficial
c	Ciclo
С	Tamaño de cristalito
СЕН	Coeficiente de estabilidad a la humedad
CET	Coeficiente de expansión térmica
cm	centímetro
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
СРО	Cemento Portland ordinario
CV	Ceniza volante
D	Especie donadora de electrones
$\mathbf{D}^+$	Especie oxidada
DOL	Dolomita
DRX	Difracción de rayos X
E. coli	Escherichia coli
EAH	Escoria de alto horno
EDS	Espectroscopía de energía dispersiva
Eg	Banda prohibida
eV	Electronvoltio
F <sub>m</sub>	Material fotocatalizador
FOT	Fotocatalítica

FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
h	Hora
$H_2O_2$	Peróxidos de hidrógeno
НОМО	Orbital molecular ocupado más alto
HR	Humedad relativa
hv	fotón
Ir	Irradiación solar
L. monocytogenes	Listeria monocytogenes
LUMO	Orbital molecular desocupado más bajo
M/H	Relación molar MgO/H2O
MB	Azul de metileno
mm	Milímetro
MOC	Cemento de oxicloruro de magnesio
MY	Amarillo de metilo
nm	Nanómetro
NO <sub>x</sub>	Óxidos de nitrógeno
°C	Grados centígrados
OMS	Organización Mundial de la Salud
OPT	Optimizada
PCL	Porcentaje de cambio lineal
POA	Procesos de oxidación avanzada
RB5	Negro reactivo 5
REF	Referencia
RhB	Rodamina B
ROS	Especies reactivas de oxígeno
S. aureus	Staphylococcus aureus
Salmonella sp.	Salmonella specie
SEM	Microscopio electrónico de barrido
Т	Temperatura
UV-Vis	Espectrofotometría de Luz UV-Visible
ZDI	Zona de inhibición

### Resumen

En los últimos años, los materiales de construcción fotocatalíticos han surgido como una tecnología prometedora capaz de mitigar los graves problemas medioambientales presentes en las grandes áreas urbanas, como la contaminación del aire, la suciedad en las paredes y el crecimiento de microorganismos en superficies. Sin embargo, la mayoría de estos materiales se basan en cemento Portland ordinario (CPO), cuya producción tiene un alto impacto ambiental. Atendiendo este problema, la presente investigación se enfocó en el desarrollo de un nuevo material de construcción inteligente basado en el cemento de oxicloruro de magnesio (MOC), el cual presenta diversas ventajas como un menor consumo energético y una menor emisión de CO<sub>2</sub>, así como mejores propiedades mecánicas, en comparación con el CPO. A pesar de su potencial, la aplicación del MOC ha sido limitada por su baja estabilidad en ambientes húmedos. Para superar este desafío, se incorporaron aditivos ecológicos en el MOC junto con nanopartículas de  $TiO_2$ para evaluar por primera vez su actividad autolimpiante y antimicrobiana bajo radiación solar. La actividad fotocatalítica se evaluó mediante la remoción de cuatro colorantes de su superficie: azul de metileno (MB), rodamina B (RhB), negro reactivo 5 (RB5) y amarillo de metilo (MY). Por su parte, la actividad antimicrobiana se evaluó usando a los microorganismos patógenos: Escherichia coli (E. coli), Staphylococcus aureus (S. aureus), Listeria monocytogenes (L. monocytogenes) y Salmonella sp., a través del método de difusión en agar y midiendo su zona de inhibición (ZDI).

Se llevó a cabo un diseñó de experimento multivariable para determinar las condiciones óptimas para la formulación del MOC con alta estabilidad a la humedad y actividad fotocatalítica incorporando ácido cítrico (AC) y ceniza volante (CV) (recolectada de la termoeléctrica de Nava, Coahuila) como aditivos, además de modificar la relación molar MgO/H<sub>2</sub>O (M/H) en el cemento. Los resultados demostraron que las muestras MOC con tres componentes (AC, CV y TiO<sub>2</sub>) exhibieron la fase 5 (5Mg(OH)<sub>2</sub>·MgCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O) como el principal producto de hidratación. Además, se observó

que, al aumentar la relación M/H (5/15), se favorecía una estructura más compacta y estable a la humedad, lo que fue evidenciado en valores altos (0.70-0.88) del coeficiente de estabilidad a la humedad (CEH). El análisis estadístico confirmó que la relación M/H fue el factor más influyente en el CEH. El MOC optimizado alcanzó un CEH de 0.85 y una resistencia a la compresión de 39.1 MPa. En pruebas de autolimpieza, mostró alta eficiencia en la degradación de contaminantes orgánicos, logrando una remoción del 94% para MB, 100% para RhB y 66% para MY tras 24 horas de irradiación solar, siendo una de las más altas reportadas. También presentó alta eficiencia antimicrobiana contra las bacterias *E. coli, S. aureus, Salmonella sp* y *L. monocytogenes*, con diámetros ZDI promedio de 22-23 mm, y mantuvo su apariencia visual intacta en una prueba de exposición prolongada a la intemperie (90 días), demostrando ser ideal para aplicaciones exteriores.

De manera paralela, se propuso un método para extraer MgO, materia prima del MOC, a partir del mineral dolomita, obteniendo un MOC con propiedades químicas, mecánicas, fotocatalíticas y de estabilidad a la humedad favorables. Los análisis de DRX, FTIR, SEM, UV-Vis mostraron que las muestras MOC fabricadas con el MgO sintético, obtenido de la dolomita, presentaron características químicas y mecánicas comparables a las muestras MOC elaboradas con el MgO comercial. El MOC fabricado con el MgO sintético mostró una alta actividad fotocatalítica (92% de degradación de RB5 tras 24 h de luz solar); y resistencias a la compresión similares (20-26 MPa) a las muestras cementantes con MgO comercial (21-27 MPa), probando su idoneidad. En los ensayos de estabilidad a la humedad, las mezclas MOC optimizadas elaboradas con CV mostraron los valores más altos de CEH (0.90-0.95), independientemente del tipo de MgO utilizado (comercial o sintético), confirmando que esta configuración es la idónea para mantener la estabilidad frente a la humedad de las muestras MOC. Por otro lado, se evaluó el aprovechamiento de escoria de alto horno (EAH) como aditivo en el MOC, cuyos resultados confirmaron la viabilidad de la EAH como sustituto de la CV en la mezcla MOC optimizada.

### **Abstract**

In recent years, photocatalytic building materials have emerged as a promising technology capable of mitigating serious environmental problems in large urban areas, such as air pollution, dirt accumulation on building walls, and the growth of microorganisms on surfaces. However, most of these materials are based on ordinary Portland cement (OPC), the production of which has a significant environmental impact. To address this issue, the present research focused on the development of a new smart building material based on magnesium oxychloride cement (MOC), which offers several advantages, including lower energy consumption, reduced  $CO_2$  emissions, and superior mechanical properties compared to OPC. Despite its potential, the application of MOC has been limited by its low stability in humid environments. To overcome this challenge, eco-friendly additives were incorporated into MOC along with  $TiO_2$  nanoparticles to evaluate, for the first time, its self-cleaning and antimicrobial activity under solar radiation. The photocatalytic activity was evaluated by removing four dyes from its surface: methylene blue (MB), rhodamine B (RhB), reactive black 5 (RB5), and methyl yellow (MY). In parallel, the antimicrobial activity was evaluated using pathogenic microorganisms: Escherichia coli (E. coli), Staphylococcus aureus (S. aureus), Listeria monocytogenes (L. monocytogenes) and Salmonella sp., by the agar diffusion method and by measuring their zone of inhibition (ZDI).

A multivariate experimental design was conducted to determine the optimal conditions for formulating MOC with high moisture stability and photocatalytic activity by incorporating citric acid (AC) and fly ash (CV) (collected from the Nava, Coahuila power plant) as additives, in addition to modifying the MgO/H<sub>2</sub>O (M/H) molar ratio in the cement. The results showed that MOC samples containing three components (AC, CV, and TiO<sub>2</sub>) exhibited phase 5 (5Mg(OH)<sub>2</sub>MgCl<sub>2</sub>8H<sub>2</sub>O) as the primary hydration product. Furthermore, it was observed that increasing the M/H ratio (5/15) promoted a more compact and moisture stable structure as evidenced by high values (0.70-0.88) of the

moisture stability coefficient (CEH). Statistical analysis confirmed that the M/H ratio was the most influential factor on the CEH. The optimized MOC achieved a CEH of 0.85 and a compressive strength of 39.1 MPa. In self-cleaning tests, it demonstrated high efficiency in degrading organic contaminants, achieving 94% removal for methylene blue (MB), 100% for rhodamine B (RhB), and 66% for methyl yellow (MY) after 24 hours of solar irradiation, among the highest efficiencies reported. In addition, it exhibited high antimicrobial efficacy against E. coli, S. aureus, Salmonella sp. and L. monocytogenes, with average diameters of ZDI of 22-23 mm. The MOC also retained its visual appearance during an extended outdoor exposure test (90 days), demonstrating its suitability for outdoor applications.

In parallel, a new method was proposed for extracting MgO, the primary raw material for MOC, from dolomite ore, resulting in MOC samples with favorable chemical, mechanical, photocatalytic, and moisture stability properties. XRD, FTIR, SEM, and UV-Vis analyses indicated that MOC samples made with synthetic MgO, derived from dolomite, exhibited chemical and mechanical characteristics comparable to those of MOC samples made with commercial MgO. The MOC produced with synthetic MgO demonstrated high photocatalytic activity (92% degradation of RB5 after 24 hours of solar exposure) and similar compressive strengths (20-26 MPa) to cementitious samples with commercial MgO (21-27 MPa), confirming its suitability. In moisture stability tests, optimized MOC mixtures containing CV showed the highest moisture stability coefficient (CEH) values (0.90-0.95), regardless of the type of MgO used (commercial or synthetic), confirming that this configuration is optimal for maintaining moisture stability in MOC samples. Additionally, the use of blast furnace slag (EAH) as an additive in MOC was evaluated, with results confirming EAH as a viable substitute for FA in the optimized MOC mixture.

### Introducción

La contaminación del aire representa uno de los desafíos medioambientales de alcance global más apremiantes y complejos que enfrenta la sociedad contemporánea y que plantea serias amenazas para la salud humana, los ecosistemas terrestres y la calidad de vida en las áreas urbanas. A lo largo de las últimas décadas, se ha registrado un número cada vez más significativo de personas afectadas por enfermedades respiratorias directamente vinculadas con la contaminación atmosférica. Según estimaciones de la Organización Mundial de la Salud (OMS), la contaminación del aire provoca 4.2 millones de muertes prematuras anuales de manera global [1]. En su mayoría, estos decesos estuvieron asociados con enfermedades cardiovasculares y accidentes cerebrovasculares, seguidos de patologías obstructivas crónicas, infecciones respiratorias agudas y cáncer de vías respiratorias. El crecimiento económico, la expansión urbana, el aumento del parque automotor y el continuo desarrollo de actividades industriales y de servicios han ocasionado un consumo excesivo de combustibles fósiles, generando más emisiones de gases contaminantes que se liberan al medio ambiente, con repercusiones perjudiciales para la salud pública, los recursos naturales y el patrimonio arquitectónico [2]. Este problema se agrava aún más debido a que una proporción significativa de la población reside en áreas urbanas densamente pobladas, donde se concentra una gran cantidad de vehículos automotores, parques industriales y otras fuentes contaminantes en un espacio relativamente reducido. Los efectos adversos de la contaminación atmosférica y sus consecuencias están ampliamente documentados, lo que debería ser motivo suficiente para tomar medidas correctivas de forma inmediata. Sin embargo, esto no es así, y diversos estudios han remarcado las posibles consecuencias en la salud pública, especialmente en grupos vulnerables como niños y adultos mayores, que resultará de la exposición crónica a los elevados niveles de contaminación atmosférica que prevalecen en los entornos urbanos [3-6]. Dichas consecuencias están asociadas con un mayor riesgo de desarrollar asma, enfermedades pulmonares y cáncer, entre otros problemas de salud, lo que representará, además, una carga adicional, tanto económica como logística, para los sistemas de salud y la sociedad en general.

Además de sus efectos en la salud humana, la contaminación atmosférica tiene importantes repercusiones en la calidad del entorno urbano y la integridad de la obra arquitectónica. La mala calidad del aire que predomina en las áreas urbanas generalmente conlleva a un aumento en la suciedad y a un deterioro progresivo de las fachadas, monumentos e infraestructuras urbanas, lo que menoscaba la estética arquitectónica y su valor cultural. Además, puede llegar a reducir las propiedades mecánicas de los materiales de construcción, lo que representa un riesgo para la seguridad de los inquilinos. Aunque un mantenimiento adecuado para conservar la integridad estructural y estética de la arquitectura urbana siempre es fundamental en la mayoría de los casos, éste conlleva inevitablemente costos adicionales que aumentan el presupuesto público.

La presencia de patógenos en el aire, como bacterias, virus y hongos, representa otro problema clave tanto para la salud humana como para la integridad de los materiales de construcción en entornos urbanos [7]. La acumulación prolongada de estos microorganismos también puede provocar una disminución en la resistencia y la estética de los materiales, lo que plantea desafíos adicionales para la habitabilidad y la sostenibilidad de las estructuras urbanas [8]. La contaminación microbiana ha sido objeto de atención creciente debido a sus efectos adversos en la salud de los ocupantes de edificios. Numerosos estudios han documentado que la exposición prolongada a

estos patógenos puede desencadenar una variedad de síntomas, que incluyen irritación nasal, dolores de cabeza, náuseas, reacciones alérgicas y otras enfermedades [9]. En muchos casos, las interacciones entre los contaminantes y los microorganismos pueden dar lugar a enfermedades crónicas, lo que ha sido identificado como el síndrome del edificio enfermo, debido a que un gran número de personas pasa la mayor parte de su tiempo en el interior de las edificaciones [10].

En respuesta a la creciente necesidad de resolver estas problemáticas en los materiales de construcción y de mitigar los efectos negativos de los compuestos nocivos en los ecosistemas terrestres, la salud pública y en las infraestructuras urbanas, se han desarrollado una serie de investigaciones centradas en el desarrollo de soluciones verdes, efectivas e innovadoras [11, 12]. Entre los enfoques emergentes, destacan los Procesos de Oxidación Avanzada (POA), los cuales representan una alternativa prometedora para la eliminación de contaminantes orgánicos persistentes en el medio ambiente. Los POA se basan en una serie de procesos fisicoquímicos que involucran la generación y el uso *in situ* de especies reactivas de oxígeno (ROS, por sus siglas en inglés), como los radicales hidroxilos ('OH), el peróxido de hidrógeno  $(H_2O_2)$  y el superóxido  $(O_2)$  [13]. Estas especies reactivas se caracterizan por exhibir una alta reactividad, baja selectividad y un potencial redox elevado, lo que les confiere la capacidad de oxidar/reducir una amplia gama de contaminantes orgánicos, incluso aquellos considerados recalcitrantes a tratamientos convencionales [14]. Lo más destacado de los POA radica en su capacidad para llevar a cabo una completa mineralización de los contaminantes orgánicos, facilitando su remoción y reduciendo significativamente su impacto ambiental. Esto se logra a través de la acción oxidativa/reductiva de las ROS que rompe las complejas estructuras moleculares de los contaminantes, transformándolos en moléculas más simples y relativamente más inofensivas como el dióxido de carbono o el agua [15]. Este proceso de mineralización facilita la eliminación total del contaminante orgánico del entorno mediante un proceso sencillo que involucra la acción del agua de lluvia o del viento. Al proporcionar un enfoque efectivo y sostenible para una amplia diversidad de tratamientos como las aguas residuales, suelos contaminados y contaminación atmosférica, los POA se han estado posicionado como una herramienta promisoria en la lucha contra la degradación ambiental y la preservación de la calidad de los recursos naturales [16].

Entre los principales métodos que conforman los POA, la fotocatálisis heterogénea emerge como un método especialmente destacado debido a su alta eficiencia y su baja huella ambiental. Este enfoque se basa en el uso de un material semiconductor (conocido como fotocatalizador), agua, oxígeno y luz solar como únicos agentes para generar las ROS necesarias y llevar a cabo las reacciones de oxidación/reducción, que eliminan los contaminantes y microorganismos presentes en la superficie de los materiales [17]. La simplicidad, eficiencia y versatilidad de este proceso redox lo convierte en una opción atractiva y económicamente viable para la remediación ambiental. Al incorporar esta tecnología en materiales de construcción, se abre un abanico de posibilidades para el diseño de ciudades más sostenibles y saludables [18]. La tecnología de fotocatálisis heterogénea es una de las pocas medidas activas que consigue reducir a niveles aceptables los daños ocasionados por los contaminantes y disminuir sus concentraciones en la atmósfera. Durante años, se ha propuesto la incorporación de fotocatalizadores en materiales de construcción tradicionales, principalmente el cemento, con el fin de otorgarles la capacidad de autolimpieza, de acción antimicrobiana y de remoción de contaminantes presentes en el aire [19]. Se considera que las superficies verticales de las infraestructuras, como las fachadas y los paneles de concreto, proporcionan substratos óptimos para la aplicación de soluciones fotocatalíticas debido a su gran superficie expuesta y su configuración relativamente plana, que facilitan la exposición del fotocatalizador a la luz solar, al agua de lluvia y al viento [20]. Los estudios realizados en este ámbito han arrojado resultados alentadores en campo, lo que sugiere que la implementación de la fotocatálisis en la industria de la construcción podría ofrecer un potencial prometedor para abordar los problemas medioambientales que enfrenta la sociedad actual [6]. La capacidad de los materiales a base de cementos fotocatalíticos para eliminar contaminantes del aire, reducir la acumulación de suciedad y microorganismos y mejorar la calidad estética de las infraestructuras urbanas los convierte en una herramienta valiosa para promover la sostenibilidad y la salud ambiental en entornos urbanos.

Con base en lo anterior, el presente proyecto de investigación doctoral se centró en el diseño y aplicación de materiales de construcción inteligentes con actividad fotocatalítica, activados con luz solar. El creciente interés en este tipo de materiales, avalado por los resultados prometedores obtenidos tanto en el nivel de laboratorio como en condiciones reales, ha impulsado hoy en día la comercialización de una amplia variedad de productos de este tipo, entre los que destaca el cemento fotocatalítico como un material de construcción inteligente [21, 22]. Sin embargo, la mayoría de los cementos fotocatalíticos disponibles en la actualidad se fabrican con cemento Portland ordinario (CPO), el cual genera un impacto ambiental significativo debido a la emisión de considerables cantidades de gases de efecto invernadero durante su fabricación (aproximadamente 4.600 millones de toneladas de CO<sub>2</sub> anuales) y al excesivo consumo de materias primas durante su producción [23]. Como alternativa, este proyecto propone la aplicación de un cemento más ecológico, basado en oxicloruro de Magnesio (MOC), que puede ser elaborado utilizando materias primas abundantes en la región norte de México y que sea mezclado con residuos industriales (p. ej. ceniza volante) para volverlo más ecoeficiente. Esta propuesta presenta ventajas significativas en términos de sostenibilidad ambiental, ya que se ha establecido en la literatura que este cemento en particular requiere un menor consumo energético para su fabricación, emite una menor cantidad de  $CO_2$  a la atmósfera durante su producción y presenta propiedades mecánicas superiores al CPO (p. ej. alta resistencia a la compresión), además de una apariencia atractiva tipo mármol a un costo significativamente menor [24-26]. Por lo que, este proyecto buscó desarrollar nuevos prototipos MOC con propiedades mejoradas, evaluar su actividad fotocatalítica bajo diferentes condiciones, estudiar su resistencia mecánica, analizar su estabilidad mecánica en entornos de alta humedad y proponer una mezcla optimizada que presente rendimientos mecánicos-fotocatalíticos superiores al MOC convencional.

#### 1.1 Fotocatálisis heterogénea

#### 1.1.1 Principios básicos de la fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis heterogénea, un campo de investigación ampliamente explorado, se basa en principios fundamentales que han sido objeto de numerosos estudios [17, 27-31]. Estos principios pueden resumirse de la siguiente manera. Durante la catálisis, una reacción química se acelera mediante la intervención de una sustancia denominada catalizador. Sin embargo, cuando la activación del catalizador se lleva a cabo a través de la absorción de luz (fotones), esta se denomina como fotocatálisis, y el catalizador involucrado en este proceso pasa a llamarse comúnmente como fotocatalizador. Esta característica lo distingue de otros tipos de catalizadores y le otorga capacidades únicas para impulsar reacciones químicas mediante la absorción de fotones, es decir, paquetes discretos de energía lumínica.

El fotocatalizador tiene las propiedades de un material semiconductor el cual, al igual que un conductor o un aislante, se caracteriza por tener distintos niveles o bandas de energía [32]. La formación de las bandas de energía en materiales sólidos surge de la interacción entre los átomos que los componen. En un material sólido, la proximidad entre los átomos conduce a la creación de niveles de energía que se organizan en lo que se conoce como bandas. Estas bandas, compuestas por una variedad de niveles de energía, reflejan la disponibilidad de estados electrónicos en el material. Una analogía útil para comprender este fenómeno es pensar en cómo los electrones ocupan los orbitales en un átomo. En el estado fundamental del material, los electrones tienden a llenar estas bandas de energía, comenzando desde la más baja y ascendiendo hasta la más alta, siguiendo un principio similar al llenado de orbitales atómicos [33]. La banda de energía más alta, equiparable al orbital molecular ocupado más alto (HOMO en inglés) se conoce como banda de valencia. En contraste, la banda de energía inmediatamente inferior, que corresponde al orbital molecular desocupado más bajo (LUMO en inglés), se denomina banda de conducción. Estas dos bandas de energía están separadas por una diferencia de energía, conocida como banda prohibida (Eg). Para que un electrón pueda fluir entre las bandas en un material semiconductor, es necesario que se aplique cierta radiación electromagnética con la energía suficiente para excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción[34]. Este proceso es esencial para desencadenar una variedad de fenómenos, incluida la fotocatálisis, ya que permite la participación de dichos electrones en las reacciones químicas catalizadas por la luz.

En un material conductor, las bandas de valencia y de conducción se superponen o están muy cercanas entre sí, permitiendo que los electrones se desplacen libremente a través de ellas. Esta proximidad promueve que los electrones accedan fácilmente a las áreas energéticas vacías en la banda de conducción. Como resultado, los materiales conductores exhiben una conductividad eléctrica significativa debido a la alta movilidad de los electrones. Por otro lado, en un material aislante, la banda de conducción está separada considerablemente de la banda de valencia, lo que impide que los electrones puedan alcanzarla fácilmente, aún con una energía electromagnética alta. Además, la banda de valencia suele estar completamente ocupada por electrones. Esta configuración electrónica contribuye a la baja o nula conductividad de los materiales aislantes, ya que los electrones no fluyen libremente entre las capas. En contraste, los materiales semiconductores presentan una separación moderada entre las bandas de valencia y de conducción. Esta distancia es lo suficientemente pequeña como para que, al aplicarse una cierta energía electromagnética, los electrones puedan ser transferidos a la banda de conducción. La energía electromagnética necesaria para este proceso es relativamente baja, del orden de unos pocos electronvoltios (eV), y varía según el material semiconductor a utilizar [35]. Este proceso generalmente se produce en la superficie del semiconductor y se desarrolla frecuentemente en un tipo de fotocatálisis denominada "heterogénea", ya que el medio y el fotocatalizador se encuentran en fases distintas (p. ej. gas-solido o líquido-solido).

Cuando el fotocatalizador se encuentra en su estado fundamental, los electrones permanecen confinados en la banda de valencia, sin embargo, una vez que un fotón (hv) con una energía igual o superior a la energía de la banda prohibida (Eg) impacta sobre el semiconductor  $(hv \ge Eg)$ , los electrones son promovidos a la banda de conducción. Este proceso, que ocurre en una escala de tiempo extremadamente rápida, del orden de los femtosegundos [36], libera electrones y huecos de carga, creando lo que se conoce como pares electrón-hueco, donde un electrón se desplaza a la banda de conducción dejando un hueco en la banda de valencia. Este par electrón-hueco son los principales portadores de carga en el proceso de fotocatálisis. Estos portadores de carga libres, generados por la excitación fotónica, tienen la capacidad de migrar a la superficie del semiconductor, donde participan en interacciones químicas con sustancias adsorbidas en la superficie del material. Esto debido a que los electrones activos en la banda de conducción ( $e_{BC}^-$ ) y los huecos positivos en la banda de valencia ( $h_{BV}^+$ ) son los responsables de crear las ROS y, por lo tanto, desencadenan el conjunto de reacciones redox en la interfaz entre el fotocatalizador y el medio circundante [37]. En particular, los electrones en la banda de conducción reducen a las especies adsorbidas en la superficie del material (A+e<sup>-</sup>→A<sup>-</sup>), mientras que los huecos de carga en la banda de valencia oxidan a las especies donadoras de electrones (D+h<sup>+</sup>→D<sup>+</sup>) en el medio circundante. Este proceso se esquematiza en la Figura 1.



Figura 1 – Ilustración esquemática del proceso de fotocatálisis de un semiconductor. hv = fotón de energía,  $h_{BV}^+$  = hueco positivo en la banda de valencia,  $e_{BC}^-$  = electrón en la banda de conducción, A = especie aceptadora de electrones. A<sup>-</sup> = especie reducida. D = especie donadora de electrones. D<sup>+</sup> = especie oxidada.

En este proceso se generan tres rutas probables para los pares electrón-hueco recién formados [38]:

- I. Formación de especies ROS mediante la fotooxidación de H<sub>2</sub>O. Los huecos generados en la banda de valencia pueden oxidar las moléculas de agua, que actúan como donadoras de electrones, para formar radicales hidroxilos altamente oxidantes ('OH) y peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Este proceso es fundamental para la generación de especies químicas altamente reactivas que pueden atacar y degradar contaminantes atmosféricos.
- II. Fotoreducción del oxígeno. Los electrones liberados pueden migrar a la superficie del fotocatalizador y reaccionar con las moléculas de oxígeno circundantes (O<sub>2</sub>) presentes en la atmósfera, que actúan como aceptadoras de electrones. Esta interacción conduce a la formación de radicales superóxidos  $(^{*}O_{2}^{-})$  a través de un proceso conocido como fotoreducción. Estos radicales de oxígeno desempeñan un papel crucial en la degradación de contaminantes orgánicos y en otras reacciones de oxidación avanzada.
- III. Recombinación electrónica. Otra de las rutas más probables implica la recombinación electrónica en la superficie o dentro (*bulk*) del fotocatalizador. En este proceso, los electrones excitados regresan a su estado de equilibrio perdiendo energía y ocupando nuevamente un nivel más bajo de energía en la banda de valencia. Esta recombinación electrónica puede ocurrir tanto en la superficie del material como en su interior, dependiendo de la estructura y propiedades del fotocatalizador.

Las especies generadas durante la activación del fotocatalizador, como los radicales hidroxilos ('OH), los radicales superóxidos (' $O_2^-$ ) y los peróxidos de Hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), forman parte de las ROS y se ha demostrado que desempeñan un papel central en los procesos de fotocatálisis heterogénea. Estas especies exhiben una notable capacidad para inhibir microorganismos y para eliminar una amplia gama de

contaminantes orgánicos e inorgánicos, lo que las convierte en los principales agentes responsables de conferir las propiedades fotocatalíticas de autolimpieza, actividad antimicrobiana y descontaminación del aire en los materiales cementantes [5].

#### 1.1.2 Generación de las especies reactivas de oxígeno

El proceso fotocatalítico para la producción de ROS se fundamenta en la teoría de bandas descrita previamente. Este proceso, conocido como fotoactivación, involucra la absorción de radiación lumínica (solar o artificial, hv) por parte del material fotocatalizador (F<sub>m</sub>), lo que desencadena una serie de eventos que culminan con la generación de pares electrón-hueco (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>), tal como se ilustra en la ecuación 1:

$$F_m + hv \rightarrow h_{BV}^+ + e_{BC}^- \tag{1}$$

Donde  $h_{BV}^+$  son los huecos positivos en la banda de valencia y  $e_{BC}^-$  corresponde a los electrones activos en la banda de conducción. Los electrones de la banda de conducción reaccionan con el oxígeno atmosférico para producir radicales superóxidos  $(O_2^-)$ , como se muestra en la ecuación 2:

$$e_{BC}^- + O_2 \rightarrow O_2^- \tag{2}$$

Mientras que los huecos positivos generados en la banda de valencia  $(h_{BV}^+)$  reaccionan con las moléculas de agua de la humedad atmosférica formando los radicales hidroxilos (•OH), tal y como se aprecia en la ecuación 3:

$$h_{BV}^+ + H_2 0 \rightarrow H^+ + OH \tag{3}$$

Posteriormente, estos radicales libres ( $O_2^-$  y 'OH) pueden reaccionar con moléculas contaminantes convirtiéndolas en otros compuestos o creando otras especies oxidativas (p. ej.  $H_2O_2$ ), tal y como se describen en las ecuaciones 4-8.
$$^{\bullet}OH + ^{\bullet}OH \rightarrow H_2O_2 \tag{4}$$

$$H_2 O_2 + h v \to 2 \, OH \tag{5}$$

$$h_{BV}^+ + H_2 0 \rightarrow H^+ + {}^{\bullet}OH \tag{6}$$

$$HO_{2} + HO_{2} \rightarrow H_{2}O_{2} + O_{2} \tag{8}$$

A lo largo de todo el proceso fotocatalítico, el material semiconductor permanece prácticamente inalterado y su función principal sólo se limita a la descomposición de contaminantes orgánicos e inorgánicos, actuando más como un catalizador en las reacciones químicas [39]. Esta característica inherente del fotocatalizador implica que su estructura y composición química permanecerán intactas ante las reacciones que cataliza, asegurando así su estabilidad y durabilidad durante su periodo de aplicación. Este aspecto fundamental resulta beneficioso para garantizar la viabilidad y eficacia de la tecnología fotocatalítica en materiales de construcción, al tiempo que permite que el material semiconductor sea utilizado de manera continua y prolongada sin experimentar una degradación significativa. Como resultado, la adición de un fotocatalizador a los materiales de construcción puede transformarlos en generadores oxidantes/reductivos de larga duración, capaces de eliminar una amplia gama de contaminantes y microorganismos atmosféricos con una mínima necesidad de mantenimiento y solo necesitando radiación solar, oxígeno y agua para trabajar, transformándolo en un material ecoeficiente y socialmente relevante.

#### 1.1.3 Parámetros que influyen en el proceso fotocatalítico

La eficacia de un fotocatalizador en un proceso fotocatalítico depende de una serie de factores que pueden influir en los mecanismos de transferencia de carga en la interfaz, los cuales involucran los pares electrón-hueco, y afectan tanto cualitativa como cuantitativamente el proceso de óxido-reducción. Estos factores, que engloban tanto las condiciones operativas como las características del proceso en sí, son cruciales para optimizar el rendimiento del fotocatalizador. De forma práctica y general se suelen dividir en siete categorías: (i) propiedades intrínsecas del fotocatalizador, (ii) humedad relativa, (iii) intensidad y espectro de la luz, (iv) caudal del aire, (v) cantidad del fotocatalizador por área activa, (vi) temperatura y (vii) desactivación-reactivación del fotocatalizador [37] (Figura 2). A continuación, se discutirán aspectos relevantes de estos factores.



Figura 2 - Factores que influyen en el proceso fotocatalítico.

# i. Propiedades intrínsecas del fotocatalizador

Uno de los factores más determinantes que influyen en el proceso de oxidación fotocatalítica concierne a las propiedades intrínsecas del fotocatalizador mismo, tales como la fase cristalográfica, la cara cristalina expuesta, el tamaño del cristalito y la presencia de dopantes, impurezas, vacancias y diferentes estados superficiales [40]. La fase cristalográfica determina la disponibilidad y la accesibilidad de los sitios activos en su estructura. Mientras que, el plano cristalino expuesto puede influir en la cinética de las reacciones de adsorción y desorción de los contaminantes sobre la superficie del fotocatalizador, lo que afecta significativamente la velocidad de la reacción fotocatalítica. El tamaño del cristalito influye en la relación entre la superficie específica y el volumen del material, lo que a su vez determina la cantidad de sitios activos disponibles para la adsorción de los contaminantes y la generación de pares electrón-hueco. Por último, la presencia de dopantes, impurezas, vacancias y diversos estados superficiales modulan las propiedades electrónicas y estructurales del fotocatalizador, lo que a su vez influye en su capacidad para generar las ROS y en la selectividad de las reacciones de oxidación fotocatalítica [38]. Un valor alto de área superficial podría favorecer la eficiencia fotocatalítica del material, ya que proporciona una mayor área de contacto entre el fotocatalizador y los contaminantes. Por otro lado, una mayor cristalinidad con una densidad controlada de defectos puede favorecer la transferencia de carga y reducir la recombinación de portadores de carga, lo que aumenta la eficiencia fotocatalítica del material y su estabilidad a lo largo del tiempo [37].

#### *ii. Humedad relativa*

La humedad relativa es otro factor crítico en las reacciones de fotocatalíticas debido a su impacto tanto en la cinética como en el mecanismo de reacción. En entornos con baja humedad, la fotodegradación de compuestos, como el formaldehído y el tolueno, puede experimentar un considerable retraso, e incluso su mineralización puede verse completamente inhibida [41]. Este fenómeno se debe a que la presencia de agua es requerida para la formación de especies reactivas de oxígeno, como los radicales hidroxilo, que son cruciales para la degradación de contaminantes. Por otro lado, un exceso de vapor de agua en el entorno del fotocatalizador puede tener efectos adversos en la velocidad de reacción. Las moléculas de agua compiten con los reactivos por los sitios activos en la superficie del fotocatalizador, disminuyendo así la disponibilidad de estos sitios para la adsorción y reacción de los contaminantes. Además, el efecto hidrófilo del agua puede prevalecer sobre el efecto oxidante, lo que conduce a una reducción en la eficiencia de la fotodegradación.

# iii. Intensidad y espectro de la luz

Ajustar la intensidad de la luz incidente o cambiar la fuente lumínica para emplear longitudes de onda diferentes puede tener un efecto notable en la velocidad y la eficiencia de las reacciones fotocatalíticas [9]. Este impacto está intrínsecamente ligado al tipo de fotocatalizador utilizado y a su banda de energía prohibida, la cual determina qué irradiación es más adecuada para activar el proceso fotocatalítico. Además, en un ambiente natural, la intensidad de la luz solar varía considerablemente a lo largo del día y en diferentes estaciones del año. Esta variabilidad puede influir en la eficiencia de los procesos fotocatalíticos en aplicaciones a la intemperie, ya que la disponibilidad de luz adecuada es esencial para activar el fotocatalizador y promover las reacciones de degradación de contaminantes. Por lo tanto, el éxito de cualquier aplicación fotocatalítica al intemperie estará en gran medida condicionado por la disponibilidad y la calidad de la luz solar en un momento dado, lo que requiere consideraciones adicionales al momento de diseñar y operar sistemas fotocatalíticos en entornos de exteriores.

# iv. Caudal y concentración inicial del contaminante

Otro parámetro importante que incide en la eficiencia de los procesos fotocatalíticos es el caudal de flujo volumétrico al que está expuesto el material. Este parámetro influye de manera significativa en la dinámica de las reacciones dentro del reactor, en el caso de las pruebas en laboratorio, aunque también se ha visto que influye en un entorno natural [42]. Por lo general, al aumentar el caudal de aire, se reduce el tiempo de residencia de las moléculas contaminantes en el sistema. Esto puede resultar en una disminución de la adsorción de contaminantes en la superficie del fotocatalizador, lo que a su vez puede disminuir la eficiencia del proceso de degradación de contaminantes. Sin embargo, un mayor caudal también puede mejorar el coeficiente de transferencia de los contaminantes hacia la superficie activa del fotocatalizador y, por lo tanto, aumenta la eficiencia de remoción del contaminante de interés. Diferentes concentraciones pueden conducir a diferentes velocidades de reacción debido a la cantidad de moléculas disponibles para ser degradadas por el

fotocatalizador. En general, esta influencia es significativamente mayor cuando el rango de concentración es bajo.

#### v. Cantidad de fotocatalizador por área activa

Otro factor que influye en las eficiencias fotocatalítica es la cantidad de catalizador utilizado. En general, a medida que se incrementa la cantidad de fotocatalizador se incrementa la superficie expuesta, lo que proporciona una mayor área superficial. Esto facilita una mayor adsorción de contaminantes y generalmente, coadyuva a incrementar la actividad fotocatalítica del material [37, 43]. Sin embargo, este aumento tiene un punto máximo, determinado por las limitaciones inherentes del sistema. Por ejemplo, conforme se añade más fotocatalizador, pueden surgir limitaciones en la transferencia de masa de los contaminantes hacia la superficie del fotocatalizador. Del mismo modo, puede haber restricciones en la penetración de la luz a través del material fotocatalizador, lo que limita la eficiencia del proceso. Debido a lo anterior, es importante optimizar este parámetro en los procesos de oxidación/reducción.

# vi. Temperatura

Durante el proceso de adsorción, la cobertura de contaminantes en la superficie del fotocatalizador disminuye progresivamente a medida que aumenta la temperatura, debido a que las moléculas adsorbidas tienden a desorberse más fácilmente [37]. Se ha reportado que, la temperatura óptima para el proceso de fotooxidación se sitúa en un rango que oscila entre 20°C y 80°C [44-47]. Dentro de este intervalo, la eficiencia fotocatalítica es maximizada, ya que las condiciones térmicas favorecen tanto la adsorción inicial de los contaminantes como la posterior desorción y degradación de los productos intermedios. Sin embargo, temperaturas fuera de este rango pueden resultar en una disminución de la eficiencia, debido a efectos adversos sobre la estabilidad del fotocatalizador y la cinética de las reacciones involucradas.

# vii. Desactivación y reactivación del fotocatalizador

La desactivación del fotocatalizador es otro problema común que afecta el rendimiento fotocatalítico. Este fenómeno ocurre durante la reacción fotocatalítica debido a la adsorción irreversible de subproductos recalcitrantes o al bloqueo de los sitios activos por residuos carbonosos o partículas de polvo en la superficie del fotocatalizador [48]. En la fotocatálisis en fase gaseosa, la desactivación es una preocupación más apremiante que en la fase líquida, ya que no existe un disolvente gaseoso eficiente que facilite la eliminación de los productos y los intermediarios de reacción de la superficie del fotocatalizador. Se han propuesto varias estrategias para reactivar el fotocatalizador, incluido el tratamiento con vapor de agua [49], tratamiento térmico a alta temperatura [49, 50], oxidación con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [50] y la aplicación de radiación ultravioleta [48, 51]. Sin embargo, estas soluciones son generalmente adaptables a escala de laboratorio y pueden no ser prácticas para aplicaciones a gran escala debido a su complejidad y costo. En un entorno real, se podría emplear un sencillo lavado con agua o con disolventes orgánicos para regenerar la superficie de los fotocatalizadores. Esta técnica, aunque más práctica, puede implicar costos adicionales y plantear problemas medioambientales [48]. Además, la efectividad del lavado como método de tratamiento puede verse limitada o restringida por una serie de factores externos ajenos al control del usuario. A diferencia de los tratamientos más intensivos y controlados que se llevan a cabo en el laboratorio, el lavado en un ambiente natural está sujeto a variables ambientales y condiciones de operación que irremediablemente afectara su eficacia.

#### 1.1.4 Adsorción de los contaminantes para el proceso de fotocatálisis.

Como se mencionó, la eficiencia de la reacción fotocatalítica está fuertemente ligada al fenómeno de adsorción de los contaminantes atmosféricos en la superficie de los materiales [52]. La adsorción juega un papel fundamental al facilitar la interacción entre las moléculas de los contaminantes y el fotocatalizador, lo que puede aumentar significativamente la velocidad y la eficacia del proceso de degradación. Investigaciones recientes han demostrado que una mayor capacidad de adsorción del fotocatalizador es crucial para alcanzar una mayor eficiencia fotocatalítica. Incluso, varios estudios han llegado a demostrar que la adsorción de contaminantes orgánicos constituye un prerrequisito esencial para lograr una mayor fotoactividad [53-56]. En términos generales, la adsorción se refiere a un proceso superficial en el cual una sustancia en fase fluida, ya sea gas, líquido o sólido en suspensión, se une y acumula sobre la superficie de otro material, generalmente un sólido, debido a fuerzas de atracción intermoleculares entre las fases involucradas. Este proceso es gobernado por interacciones físico-químicas entre las moléculas de la fase fluida y los sitios activos de la superficie del sólido. Durante este proceso, el material adsorbido en la superficie sólida se conoce como adsorbato, mientras que el sólido que actúa como anfitrión se denomina adsorbente. La acumulación del adsorbato sobre el adsorbente es lo que constituye la adsorción (Figura 3). Es importante destacar que la adsorción es un proceso dinámico y a menudo reversible, donde los materiales adsorbidos pueden difundirse sobre la superficie, permanecer adheridos o incluso reaccionar con el entorno, como la oxidación mediante las especies generadas en el proceso fotocatalítico [18].



Figura 3 – Representación del fenómeno de adsorción de los contaminantes sobre la superficie de un material de construcción fotocatalítico. Imagen modificada de [57]

La naturaleza exacta de la unión entre ambas fases está influenciada por una variedad de factores, incluyendo las propiedades físico-químicas de los materiales

adsorbidos y del fotocatalizador, así como las condiciones ambientales y los parámetros de operación del sistema. En general, estas interacciones se han clasificado en dos categorías principales: (a) adsorción física o fisisorción y (b) adsorción química o quimisorción. En el primer tipo, los átomos, iones o moléculas se mantienen unidos a la superficie del material mediante fuerzas débiles de Van der Waals o atracción electrostática entre las fases presentes. Esta forma de adsorción implica una interacción superficial menos específica, lo que facilita la desorción y la movilidad de los adsorbidos en la superficie del fotocatalizador. Por otro lado, la adsorción química involucra que los materiales adsorbidos se unen a la superficie del sólido mediante enlaces químicos fuertes, generalmente enlaces covalentes [58], lo que puede conducir a una mayor estabilidad de las especies adsorbidas en la superficie del material. Entre los procesos de quimisorción más comúnmente observados en fotocatálisis se encuentra aquel que sigue el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, el cual postula que la superficie del sólido es uniforme y que los sitios de adsorción no presentan interacción entre las distintas moléculas dispuestas en ellos, los cuales se consideran todos idénticos [59]. Según este modelo, la adsorción se detiene una vez que se forma una monocapa en la superficie del fotocatalizador.

La mayor parte de los pasos del proceso fotocatalítico tiene lugar en la capa más externa del semiconductor. Por consiguiente, cualquier influencia sobre la superficie del semiconductor tendrá un impacto directo en su rendimiento fotocatalítico. Esta observación es de particular relevancia debido a que el fenómeno de adsorción requiere un contacto íntimo entre los reactivos y el fotocatalizador para que ocurra una reacción química; es decir, las especies involucradas deben permanecer lo más cercanas posible [60]. Dado que la mayoría de los eventos del proceso fotocatalítico se desarrollan en la capa más próxima a la superficie del semiconductor, cualquier factor que pueda afectar el proceso de adsorción incidirá directamente en el rendimiento fotocatalítico. Actualmente se han identificado diversos factores ambientales que modifican la eficiencia de los procesos de adsorción, tales como la intensidad de la radiación incidente, la humedad relativa, la temperatura y la velocidad del viento, entre otros [61, 62]. Además, existen factores intrínsecos del fotocatalizador que también influyen, como el método de aplicación, la cantidad utilizada, la naturaleza del semiconductor, el tamaño de partícula y el tipo de soporte, entre otros aspectos relevantes. Por otro lado, este proceso también está estrechamente relacionado con características específicas del adsorbente, como el tipo de material, su porosidad, morfología, tamaño de área específica, tipo de estructura y naturaleza de los agregados. Las condiciones de adsorción, que incluyen la magnitud, velocidad, tipo de mecanismo y las fuerzas físicas o químicas involucradas, también llegan a ser determinantes. Además de estos factores, las condiciones del proceso mismo, como la temperatura, presión, concentración, tiempo e incluso el pH, pueden llegar a desempeñar un papel fundamental en la eficiencia y selectividad de la adsorción y, por ende, en la eficiencia global del proceso de fotodegradación [58-60].

La presencia de defectos y microporosidades también puede proporcionar sitios de adsorción adicionales y puntos de anclaje para las moléculas de contaminantes [53]. Estos defectos facilitan la captura y retención de los contaminantes en la superficie sólida del material, lo que aumenta la eficiencia de los procesos de fotodegradación, ya que en estas condiciones los átomos implicados suelen ser más susceptibles a los campos de fuerza de atracción intermoleculares, como las fuerzas de Van der Waals, haciendo que algunas de las moléculas del contaminante se adhieren más fácilmente en la superficie sólida del material. Este acercamiento entre el material y el contaminante promueve la aceleración el proceso de fotodegradación, optimizando así su función [52, 63]. Además, la presencia de microporos puede servir como sitios de acumulación temporal de los contaminantes, lo que prolonga su exposición a la luz solar y, por lo tanto, aumenta las posibilidades de descomposición fotocatalítica. En el contexto de la fotocatálisis, los átomos y moléculas adsorbidos en la superficie sólida pueden interactuar con los fotones incidentes, cuya proximidad aumenta la probabilidad de que participen en reacciones químicas [64]. Además, la presencia de defectos y microporos puede facilitar la difusión de los contaminantes en la estructura interna del material, lo que amplifica la eficacia del proceso de fotodegradación en toda su extensión, siempre y cuando todavía pueda recibir el impacto de fotones.

Considerando todos estos factores, el uso de materiales de construcción como adsorbentes de contaminación atmosférica representa una aplicación prometedora, ya que algunos de este tipo de materiales presentan irregularidades y altas áreas superficiales expuestas a fuentes de luz natural o artificial. Estas características, junto con la presencia de texturas rugosas, estructuras porosas y la incorporación de nanopartículas, proporcionan en conjunto las condiciones óptimas para la aplicación de soluciones fotocatalíticas [6, 10]. En efecto, esta combinación crea un entorno altamente favorable para la adsorción y posterior descomposición de contaminantes y microorganismos patógenos presentes en el medio ambiente, creando un entorno más limpio y seguro.

#### 1.1.5 Dióxido de Titanio utilizado como fotocatalizador

En el ámbito de la degradación de contaminantes, la fotocatálisis se ha posicionado como una tecnología prometedora debido a su capacidad de aprovechar la energía lumínica del sol para activar reacciones químicas que conducen a la descomposición de contaminantes. En este contexto, se han estudiado y propuesto diversos materiales con propiedades idóneas para actuar como catalizadores y llevar a cabo las reacciones de fotodegradación, como el dióxido de Titanio (TiO<sub>2</sub>), el óxido de Zinc (ZnO), el sulfuro de Cadmio (CdS), el óxido de Hierro III (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), el dióxido de Estaño (SnO<sub>2</sub>), el óxido de Bismuto (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), el sulfuro de Plomo (PbS), el sulfuro de Zinc (ZnS), el óxido de Tungsteno (WO<sub>3</sub>), entre otros [38]. Muchos de estos semiconductores son económicamente asequibles, e incluso varios de ellos desempeñan funciones en procesos químicos naturales [15]. Además, se ha evidenciado que la mayoría puede activarse con luz de baja energía, absorbiendo una parte del espectro solar que incide sobre la superficie terrestre (> 310 nm). Sin embargo, a pesar de las prometedoras características fotocatalíticas reportadas para estos semiconductores, la mayoría aún se encuentra en fase de investigación a nivel de laboratorio y carece de pruebas a gran escala que respalden su viabilidad y eficiencia en entornos reales. Entre los fotocatalizadores antes mencionados, el TiO<sub>2</sub> sobresale por varios atributos excepcionales que lo convierten en el material de elección para diversas aplicaciones comerciales e industriales [33, 65, 66]. Entre sus características

más sobresalientes están su asequibilidad, seguridad, estabilidad química, bajo costo y alta actividad fotocatalítica. El TiO<sub>2</sub> es un material abundante en la corteza terrestre [17], lo que facilita su obtención a un precio más accesible y, por lo tanto, facilita su implementación a gran escala. Además, ha sido clasificado como material no-peligroso de acuerdo con la Organización de las Naciones Únicas (ONU) y el Sistema Global Armonizado de Clasificación y Etiquetado de Productos Químicos (GHS, por sus siglas en inglés), por lo que se le considera un compuesto seguro para el ser humano y amigable para el medio ambiente [67]. Asimismo, presenta una alta estabilidad química, resistiendo la degradación natural y conservando su actividad fotocatalítica por mucho más tiempo. A diferencia de otros fotocatalizadores, el Ti $O_2$  puede ser activado por luz UVA disponible en el espectro solar, permitiendo su funcionamiento en condiciones ambientales naturales sin necesidad de fuentes de energía adicionales. Por último, el TiO<sub>2</sub> puede ser modificado mediante dopaje, sensibilización o inmovilización en diferentes soportes, adaptando sus propiedades fotocatalíticas a necesidades específicas y ampliando su rango de aplicaciones [16]. En virtud de estas características sobresalientes, el TiO<sub>2</sub> se ha convertido en el fotocatalizador más estudiado y utilizado en la investigación fotocatalítica.

También, por estos mismos motivos, el TiO<sub>2</sub> se ha convertido en uno de los materiales industriales más populares en nuestra vida cotidiana, encontrando un amplio uso en diversos productos comerciales debido a sus excepcionales propiedades. Su ubicuidad en la vida cotidiana se debe a una combinación de factores que lo convierten en un material atractivo, versátil, y altamente funcional para una plétora de aplicaciones comerciales, como pigmento para pinturas, cosméticos, productos alimenticios, protección ambiental, entre otros [27]. De igual forma, el TiO<sub>2</sub> ofrece una serie ventajas adicionales que son consideradas al momento de elegirlo como material suplementario de interés. Por ejemplo, su facilidad, simplicidad y escalabilidad de sus métodos de síntesis que contribuyen a la viabilidad económica y la sostenibilidad de su producción a gran escala. También, se destacada su alta versatilidad de aplicación y su elevada compatibilidad con distintos tipos de materiales de construcción, especialmente en cementos [68]. Esta última característica facilita su

incorporación en mezclas de concreto, morteros y pastas sin alterar significativamente las propiedades mecánicas del material cementante y que, además, le proporciona propiedades fotocatalíticas de purificación de aire, autolimpieza y antimicrobiana.

El Ti $O_2$  se presenta en la naturaleza en tres fases cristalinas principales: rutilo, anatasa y brookita [17]. Cada una de estas fases presenta características estructurales y propiedades fotocatalíticas distintivas que las hacen adecuadas para aplicaciones específicas. El rutilo es la fase más estable termodinámicamente del TiO<sub>2</sub> con una estructura tetragonal; posee una banda de energía relativamente ancha (3.0 eV) que le permite absorber luz ultravioleta (UVA) del espectro solar, pero su actividad fotocatalítica es relativamente baja debido a la menor cantidad de sitios activos en su superficie. Esto último debido a que su estructura tetragonal es más compacta y estable que las estructuras cristalina de la anatasa y brookita. Esta mayor estabilidad implica menos defectos y vacancias en la red cristalina del rutilo, lo que se traduce en una menor cantidad de sitios reactivos en su superficie. También, el rutilo se suele formar en partículas más grandes que la anatasa y la brookita, generando una menor área superficial específica del fotocatalizador. Una menor área superficial implica una menor exposición de la superficie reactiva y, por ende, un menor número de sitios activos por unidad de masa [69]. Por su parte, la anatasa es un polimorfo del TiO<sub>2</sub>, con una estructura tetragonal centrada en el cuerpo. Es menos estable termodinámicamente que el rutilo y tiende a transformarse irreversiblemente en esta fase a altas temperaturas. Presenta una banda de energía ligeramente mayor (3.2 eV) que el rutilo, lo que le permite absorber luz solar. Además, la anatasa posee una mayor área superficial y estructura cristalina tetragonal distorsionada, debido a la posición de los octaedros del titanio (Ti). Esta disposición estructural facilita el acceso de las moléculas contaminantes a los sitios activos, mejorando el rendimiento del proceso fotocatalítico. Además, la estructura distorsionada de la anatasa favorece la movilidad de los portadores de carga generados por la luz, lo que también contribuye a una mayor fotodegradación [70]. Hasta la fecha, la mayoría de las investigaciones sobre anatasa se han llevado a cabo en fotocatalizadores basados en un régimen nanocristalino y generalmente tiene un área superficial mayor que la del rutilo, lo que resulta en una mayor capacidad de adsorción y más sitios activos [66]. Aunque el rutilo tiene una mejor movilidad de portadores de carga que la anatasa debido a su mayor cristalinidad, la anatasa puede generar una separación de carga más eficiente debido a la existencia de más vacancias de oxígeno. Algunos autores sugieren que estos defectos pueden actuar como trampas para los electrones, lo que ayuda a evitar su recombinación inmediata. Esto permite que los huecos permanezcan libres por un período de tiempo más prolongado, posibilitando así su participación en reacciones superficiales [71]. Debido a estas ventajas de la anatasa, se suele mostrar mayor actividad fotocatalítica que el rutilo [33]. Por su parte, la brookita es la fase menos estable del TiO<sub>2</sub>, con una estructura ortorrómbica. Posee una banda de energía similar a la anatasa (3.28 eV), pero su actividad fotocatalítica es menor debido a la menor cantidad de sitios activos superficiales y a una mayor tasa de recombinación de electrones-hueco. A pesar de que el rutilo se considera la fase más estable y la anatasa la más fotoactiva, se ha demostrado que las mezclas de ambas fases pueden presentar una actividad fotocatalítica superior a la de cualquiera de las fases puras. Esto se debe a un efecto sinérgico entre las dos fases donde las propiedades de ambas se complementan para mejorar el rendimiento general. En ese sentido, la anatasa aporta una mayor actividad superficial y el rutilo mejora la estabilidad y reduce la recombinación de electroneshueco [72]. Un ejemplo notable de este efecto sinérgico es el polvo comercial Degussa (Evonik) P25, que contiene una mezcla de 85% de anatasa y 15% de rutilo, con una pureza del 99.5% de TiO<sub>2</sub>. Este material es uno de los fotocatalizadores más utilizados debido a su alta actividad fotocatalítica, estabilidad térmica y disponibilidad comercial. Aunque se sabe que el TiO<sub>2</sub> solo es activo bajo irradiación UVA [33]. Se ha encontrado que esta pequeña porción de UV perteneciente a la radiación solar es lo suficiente energética para activar el proceso fotocatalítico en condiciones naturales Figura 4, por lo que sigue siendo para muchos un material prospectivo.



Figura 4 – Espectro de luz solar y espectro de absorción de la anatasa. Datos tomados de [73] para el espectro solar y [74] para el espectro de la anatasa.

#### 1.1.5.1 Dióxido de Titanio sintetizado a partir del mineral ilmenita

En los últimos años, ha proliferado también un interés en la investigación de minerales naturales ricos en titanio para utilizarse como fuentes potenciales de fotocatalizadores activos [75-78]. Esto debido a que se ha reportado que algunas de las impurezas presentes en estos minerales (p. ej., V, Co, Mn, Fe, Ni, Cu, N, S, C, etc.) pueden llegar a provocar una disminución del ancho de banda prohibida del TiO<sub>2</sub> y extender su actividad fotocatalítica en la región visible [79, 80]. Aunque el efecto de estas impurezas en la actividad fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> dependerá de la concentración, distribución y tipo de impureza presente en el mineral [81, 82]. Entre los minerales ricos en titanio que han presentado esta característica sobresale la ilmenita (FeTiO<sub>3</sub>) por ser un mineral abundante en la naturaleza y relativamente asequible [78]. A pesar de que el rutilo contiene el mayor porcentaje de dióxido de titanio en la naturaleza, la ilmenita es más abundante que este, siendo las reservas de ilmenita a nivel mundial (650 millones de toneladas métricas) [83]. En el año 2019 se reportó que la producción total de ilmenita fue de 4.8 millones de toneladas en el nivel mundial, mientras que la de rutilo

fue de apenas 360,000 toneladas, siendo los mayores productores de este mineral Australia, Sudáfrica, China y Canadá [84].

La ilmenita se presenta como un mineral de color negro o gris, con formas de cristales normalmente tabulares delgados o romboédricos. Se suele encontrar en las rocas metamórficas y en las rocas ígneas básicas como son el gabro, la diabasa o la piroxenita. Aunque en mayor concentración se le suele encontrar en depósitos de placeres, especialmente en las zonas costeras, como las arenas de las playas donde además son de fácil extracción [85]. En México se suelen encontrar en el sur del país, cerca de las costas de Oaxaca y Guerrero, mientras que en el norte abunda próxima a las líneas costeras de Tamaulipas, Sinaloa y Baja California, y en menor proporción en afloramientos de intrusivos ígneos ubicados en Coahuila y Chihuahua relacionados con depósitos de hierro [86]. Al ser más abundante, barata y de fácil extracción, la ilmenita es generalmente la materia prima más utilizada para la producción de  $TiO_2$  y como mena para el titanio metálico [87]. Se estima que la producción industrial actual de TiO<sub>2</sub>, a partir de la ilmenita natural, se sitúa en torno a los 6.5 millones de toneladas [84]. Este mineral, también conocido como titanoferrita, contiene óxidos de Hierro que permiten ampliar el intervalo de absorción de la luz del TiO<sub>2</sub> en la región visible, ya que estos óxidos de hierro en cantidades adecuadas pueden facilitar la transferencia de electrones y disminuir la recombinación de los pares electrón-hueco [88, 89].

La ilmenita natural ha reportado una banda prohibida de aproximadamente 2.5 eV en promedio [90]. Se ha reportado que el Fe también ayuda a introducir más vacancias de Oxígeno en la red cristalina, favorece la adsorción de contaminantes y a la formación de grupos hidroxilos, además de mejorar la separación de los portadores de carga [91]. A pesar de estos beneficios, se ha encontrado que la actividad fotocatalítica de la mayoría de los minerales naturales de ilmenita han sido baja en comparación con la ilmenita sintética [78, 92], lo que se ha atribuido a que la ilmenita natural presentan un alto contenido de óxidos de Hierro en su estructura cristalina (~30% del peso total) lo que provoca que se genere una rápida recombinación de los electrones excitados a través del efecto túnel cuántico y una generación insuficiente de radicales hidroxilos [88]. Por lo que se requiere llevar a cabo un pretratamiento por lixiviación con ácido a la ilmenita natural con el objetivo de ajustar el contenido de Hierro (0.5-3%wt.) y mejorar la eficiencia fotocatalítica [84, 92, 93].

A pesar de que por largo tiempo se le consideraba un desafío reducir las grandes cantidades de hierro presentes en el mineral debido a la falta de selectividad entre el hierro y el titanio en la cinética al momento de la disolución [94, 95]. Actualmente existen distintos métodos de lixiviación para llevar a cabo este proceso, los cuales han fungido como fuentes alternativas al costoso proceso de sintetizarlo mediante otros métodos (sol-gel, hidrotermal, microondas). Entre las más importantes está la lixiviación con ácido clorhídrico y la lixiviación con ácido sulfúrico. Ambos, a pesar de ser muy efectivos generan un fuerte impacto en el medio ambiente al utilizar ácidos corrosivos concentrados, requerir una alta cantidad de energía durante su producción  $(> 1,000^{\circ}C)$  y producir grandes cantidades de residuos tóxicos (sulfatos y cloruros) [84]. Por lo que se han buscado alternativas de síntesis más ecoeficientes y de menor costo [93]. Como alternativa a esta problemática, en esta investigación se empleó un método novedoso y simple para la extracción de  $TiO_2$  con la presencia de óxidos de Hierro a partir de ilmenita natural mediante la digestión y lixiviación con un concentrado de ácido ortofosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) seguido de la adición de hidróxido de amonio (NH<sub>4</sub>OH) [87]. El uso de ilmenita como materia prima y la ausencia de pasos adicionales en el proceso de eliminación de Hierro son las principales ventajas de este método sobre otras rutas sintéticas. Todo el proceso químico requiere sólo dos productos químicos industriales y no involucra pasos de alta energía (<300°C), por lo que se puede convertir en una alternativa viables para la producción de TiO<sub>2</sub> dopado con pequeñas cantidades de Fe a partir de ilmenita natural.

# **1.2 Materiales de construcción fotocatalíticos**

Desde hace varios años se ha estudiado la incorporación de nanopartículas específicamente diseñadas para ser incorporadas en materiales de construcción tradicionales (p. ej. pinturas, vidrios, pavimentos, cementos, recubrimientos, etc.), con el objetivo de conferirles nuevas funciones, como la autocompactación, la autocuración, la resistencia al desgaste o la degradación fotocatalítica al material original, mejorando su estabilidad, longevidad y desempeño [96]. Cabe destacar que, en algunos casos, la incorporación de estas nanopartículas también ha llegado a proporcionar una reducción en los costos de producción, el consumo de recursos y la contaminación ambiental [21]. Estos materiales novedosos se conocen comúnmente como "materiales de construcción inteligentes". Diversos estudios sobre estos materiales inteligentes han demostrado resultados positivos y altamente prometedores, por lo que han sido aplicados exitosamente en varios campos dentro del sector de la construcción para fabricar diferentes tipos de materiales. Por lo que, hoy en día, la nanotecnología se considera como la nueva tendencia en la industria de la construcción [97], ya que permite el mejoramiento de sus propiedades químico-estructurales de estas a partir de la simple adición de nanopartículas.

Motivados por las numerosas ventajas que ofrecen los nanomateriales, su incorporación en materiales de construcción tradicionales ha sido objeto de estudio durante la década anterior [11, 97-101]. Entre los nanomateriales más empleados se encuentran las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> [19] debido a sus propiedades fotocatalíticas y estabilidad expuestas en la sección anterior. Este semiconductor posee la capacidad de eliminar contaminantes atmosféricos a través de un proceso de oxidación inducido por la energía solar y el vapor de agua [19]. Además, una vez incorporado en los materiales de construcción confiere propiedades autolimpiantes que pueden remover las partículas de polvo, permitiendo mantener las infraestructuras limpias por un mayor tiempo [96].

Desde que la fotocatálisis fue propuesta por Fujishima y colaboradores en 1972, ésta ha tenido múltiples aplicaciones para el tratamiento de descontaminación del componente abiótico de los ecosistemas, es decir, el suelo, aire y agua [102]. Debido a su alta versatilidad para poder ser empleado en distintos materiales de construcción, en los últimos años se ha incrementado su uso y aplicación exponencialmente [65]. Hoy en día muchos investigadores están centrando su atención en desarrollar nuevos materiales de construcción inteligentes funcionalizados con nanopartículas de TiO<sub>2</sub> [10, 21, 96, 103].

La capacidad fotocatalítica en materiales de construcción se ha demostrado en laboratorios, a escala piloto y con algunos programas específicos de monitoreo en campo, como el Proyecto PICADA (Photocatalytic Innovative Coverings Applications for Depollution Assessment) para la reducción de los niveles de contaminación urbana [104]. Esto ha propiciado la creación actual de un mercado de materiales de construcción fotocatalíticos donde ya se comercializa este tipo de materiales. El uso de este tipo materiales en la industria de la construcción se ha llevado a cabo en mayor o menor medida en el continente europeo y asiático, siendo una de las primeras empresas que empezó a probar este tipo de materiales Italcementi® [105], la cual presenta la mayor cantidad de patentes de este tipo de productos (seguida de Mitsubishi<sup>®</sup>) y fue la primera empresa en proporcionar el cemento fotocatalítico para la construcción de la iglesia Dives in Misericordia en Roma, Italia, uno de los ejemplos más representativos de una construcción fotocatalítica [106]. Actualmente se siguen construyendo más edificaciones con materiales y elementos constructivos con actividad fotocatalítica [11]. Entre los materiales de construcción fotocatalíticos más populares elaborados hasta la fecha están las pinturas, pastas, morteros, fachadas, cubiertas, tejados, cementos, baldosas, muros, techos, envolventes, aparcamientos, pavimentos, azulejos antibacterianos, ventanas inteligentes, filtros de aire, etc. [10, 99, 101, 103]. En la Tabla 1 se muestran algunas empresas enfocadas en la industria de la construcción que han sacado al mercado productos con propiedades fotocatalíticas.

Compañía	Materiales de construcción fotocatalíticos	Nanomaterial
Agro Buchtal	Productos cerámicos	$TiO_2, Fe_2O_3$
Asahi Glass	Fabricación de vidrio, Electrónica y Energía.	TiO <sub>2</sub>
Bioni CS	Pinturas y Recubrimientos antibacterianos y	Ag/ TiO <sub>2</sub>
	antifúngicos	
Duravit	Cerámica para sanitarios, accesorios para bañeras	TiO <sub>2</sub> , Ag
ENEQ	Industria de recubrimiento funcionales para el vidrio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / TiO <sub>2</sub> , ZnS
Erlus AG	Tejados	TiO <sub>2</sub>
Industrial Nanotech Inc	Fabricación de pinturas y materiales de revestimientos	TiO <sub>2</sub>
Italcementi	Producción de cemento, TX Active.	TiO <sub>2</sub>
Jotun	Pinturas, recubrimientos y estucos	TiO <sub>2</sub>
Lafarge	Fabricación de cemento, Cemento blanco	TiO <sub>2</sub>
	Lafarge, cemento Lafarge bajo en carbono.	
MAXIT Airfresh	Techos y paredes, Pinturas fotocatalíticas	TiO <sub>2</sub>
Mitsubishi Chemical Group Corp.	Varios materiales de construcción	TiO <sub>2</sub> , Varios
Nanoguard	Revestimientos y Pinturas	TiO <sub>2</sub> , ZnO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub>
Nanoshel	Manufacturación de cemento	TiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Pilkington	Ventanas y vidrios autolimpiante.	TiO <sub>2</sub>
<b>PPG Industries</b>	Vidrio autolimpiante y Energía.	TiO <sub>2</sub>
<b>Relius Roof</b>	Revestimientos de paredes, pinturas y yesos	Acrílico
		Nanotech
Rocca	Productos sanitarios y losa cerámica	TiO <sub>2</sub>
Villeroy Boch	Productos cerámicos de alta calidad	TiO <sub>2</sub>

Tabla 1 – Empresas dedicadas a la venta de productos fotocatalíticos para el sector de la construcción.

#### 1.2.1 Cementos fotocatalíticos: innovación en la construcción sostenible

En la búsqueda continua de soluciones innovadoras y sostenibles, los cementos fotocatalíticos han surgido como una opción prometedora en la industria moderna de la construcción. Estos materiales, que integran comúnmente nanopartículas de TiO<sub>2</sub> en su composición, poseen la capacidad única de purificar el aire y eliminar contaminantes orgánicos, además de microorganismos patógenos, adheridos a la superficie del material mediante procesos de oxidación/reducción inducidos por la luz solar [107]. Esta capacidad de autolimpieza y desinfección hace que los cementos fotocatalíticos sean especialmente valiosos en entornos urbanos donde la contaminación del aire y la proliferación de microorganismos son preocupaciones significativas para la salud pública. Además de sus beneficios para la calidad del aire y la salud humana, los cementos fotocatalíticos también contribuyen a la sostenibilidad ambiental al reducir la necesidad de mantenimiento y limpieza de las estructuras construidas con ellos [108]. Al mantenerse limpios de forma autónoma y resistir el crecimiento de microorganismos, estos materiales prolongan la vida útil de las superficies y reducen la frecuencia de intervenciones de limpieza química, lo que a su vez reduce el consumo de agua y productos químicos nocivos. La versatilidad de los cementos fotocatalíticos se refleja en su amplia gama de aplicaciones en la construcción [6]. Desde la fabricación de elementos estructurales hasta la creación de acabados decorativos, estos materiales, al ser moldeables previo a su endurecimiento, se adaptan fácilmente a una variedad de contextos constructivos, ofreciendo tanto beneficios funcionales como estéticos. Por ejemplo, en entornos urbanos, se pueden utilizar en la construcción de fachadas y pavimentos para ayudar a reducir la contaminación del aire y mejorar la calidad del entorno urbano [109]. En espacios interiores, como hospitales o escuelas, pueden contribuir a mantener un ambiente limpio y saludable al reducir la presencia de agentes patógenos en las superficies [110].

Gracias a la diversidad de aplicaciones, los materiales fotocatalíticos con base en cemento (p. ej. pasta, morteros, concretos) son uno de los elementos más utilizados entre los materiales de construcción inteligentes debido a dos factores: (i) a la naturaleza de la matriz cementante que es adecuada para incorporar las nanopartículas

de Ti $O_2$  y (ii) los distintos usos de este material en el campo de la construcción tradicional [111]. Sin embargo, a pesar de sus numerosos beneficios, la implementación efectiva de los cementos fotocatalíticos en la vida diaria representa todavía desafios técnicos y logísticos. La distribución uniforme de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> en la matriz cementosa y la optimización de su activación fotocatalítica son aún aspectos críticos que requieren especial atención durante el proceso de fabricación y aplicación [112]. Es deseable tener la máxima cantidad del fotocatalizador en la superficie del material, sin el riesgo de perderlo por abrasión o meteorización. Para esto existen dos métodos principales para la incorporación del nanocompuesto fotocatalítico en sistemas cementosos: (1) agregar el fotocatalizador al concreto directamente durante el proceso de mezclado o (2) rociar el fotocatalizador en forma de solución sobre la superficie del concreto (revestimientos superficiales). En el primer método las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> se incrustan dentro del matriz cementante, proporcionando una mejor estabilidad para la fotodegradación. No obstante, presenta el inconveniente de que cierto porcentaje de partículas no se expondrán para mostrar actividad fotocatalítica, por lo que se desperdicia material potencialmente activo. Además, la fotoactividad del TiO<sub>2</sub> se podría reducir significativamente con el tiempo debido a la cobertura en la superficie del material que conduciría a una eventual supresión de la actividad fotocatalítica. En el segundo método, las nanopartículas de  $TiO_2$  se apoyan en la superficie de la matriz del cementante, lo que otorga un efecto positivo y más eficiente para la fotocatálisis y, por ende, para la degradación de los contaminantes [113]. Sin embargo, este método presenta serios problemas de durabilidad a mediano y largo plazo, en particular por la remoción de los componentes fotoactivos debido al viento, a la lluvia y, en general, a todo tipo de agente ambiental.

Por otro lado, se ha reportado que las propiedades convencionales del cemento pueden llegar a experimentar cambios al incorporar las nanopartículas del TiO<sub>2</sub> en su sistema. Si bien la mayoría de los estudios tienen como objetivo mejorar las propiedades inherentes del material como la resistencia, la estabilidad y la porosidad del cemento, la adición de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> puede tener, en ocasiones específicas, efectos adversos y directos sobre estas propiedades [114, 115]. Uno de los

aspectos más destacados de esta modificación es su impacto en la resistencia mecánica del material. Algunos estudios han reportado un aumento en la resistencia a la compresión y flexión con la adición de TiO<sub>2</sub>, atribuido a la capacidad de refuerzo de las nanopartículas y su interacción con la matriz cementante [116]. Sin embargo, otros trabajos han reportado resultados contradictorios, sugiriendo una disminución en la resistencia mecánica debido a una posible aglomeración de nanopartículas del fotocatalizador o una distribución no uniforme de este dentro del cemento [117]. Estas discrepancias pudieron deberse a las características del fotocatalizador empleado, como su tamaño de partícula, morfología, composición, concentración y dispersión, así como la metodología utilizada para incorporar las nanopartículas fotocatalíticas en la matriz del cemento, por lo que es necesario una selección cuidadosa y homogénea del fotocatalizador para obtener resultados más consistentes y predecibles [6]. Además de la resistencia mecánica, otras propiedades como la estabilidad química y la durabilidad a largo plazo del material también pueden verse afectadas por la adición de TiO<sub>2</sub> [115]. Se ha reportado en algunos casos que las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> pueden influir en la hidratación del cemento, la porosidad del material y la interacción con los productos de descomposición de contaminantes, lo que a la larga tendría implicaciones en la resistencia a la corrosión, la degradación química y por lo tanto, en la vida útil del material [118]. Debido a lo anterior, es importante realizar un análisis exhaustivo de los efectos de las nanopartículas de  $TiO_2$  en las propiedades inherentes de las pastas, morteros y concretos [119]. Aunque varios estudios han documentado la aparente inactividad química del TiO<sub>2</sub> durante el proceso de hidratación del cemento, se ha sugerido su capacidad para influir en la nucleación y crecimiento de fases cristalinas durante esta etapa, lo que podría tener implicaciones significativas en la resistencia a la compresión de los morteros y concretos resultantes [120]. También se ha reportado que la adición en exceso de  $TiO_2$  puede conducir a la formación de microfracturas y grietas internas en los materiales, lo que podría comprometer tanto su resistencia estructural como su rendimiento fotocatalítico a largo plazo, por lo que es crítico optimizar su dosificación en el cemento [121].

El tipo de cemento usado es otro factor intrínseco que puede influir en la eficiencia fotocatalítica del material. La actividad fotocatalítica dependerá de su de acuerdo con sus propiedades tales como composición química, tipo y tamaño de partícula, resistencia, conductividad, rugosidad, entre otros [122]. Por ejemplo, la composición química del cemento es un factor importante ya que diferentes mezclas dan lugar a diferentes fases que tienen diferentes propiedades químicas, como la capacidad para adsorber o intercambiar electrones, que influyen en la interacción entre el fotocatalizador y los contaminantes presentes en el medio ambiente [107].

En resumen, el cemento fotocatalítico sigue destacando como un elemento de la innovación en la industria de la construcción debido a su capacidad para interactuar con la luz solar y catalizar reacciones químicas que tienen un impacto positivo en el entorno construido. Sus propiedades físicas y químicas únicas permiten que el material no solo se adapte al medio ambiente, sino que también lo transforme al eliminar contaminantes presentes en la atmósfera [22]. Esta característica es particularmente relevante en entornos urbanos densamente poblados, donde la calidad del aire es una preocupación creciente. Además de sus beneficios ambientales, el cemento fotocatalítico también se distingue por su durabilidad y resistencia, lo que lo convierte en una opción atractiva para una variedad de proyectos de infraestructura. Su capacidad para mantenerse limpio y resistir el deterioro causado por la contaminación atmosférica y otros agentes externos contribuye a prolongar la vida útil de las estructuras construidas con este material [72]. Además, su aspecto estético mejora la apariencia visual de los proyectos arquitectónicos, lo que lo convierte en una elección popular entre los diseñadores y arquitectos. En cuanto al concepto de resiliencia aplicado a la infraestructura, el uso de cemento fotocatalítico puede considerarse una estrategia clave para mejorar la capacidad de las construcciones para resistir y recuperarse de eventos extremos, como lluvias o vientos fuertes [72]. Gracias a estas características, se han realizado diversas aplicaciones de cemento fotocatalítico, como se detalla en la Tabla 2.

Estructuras fotocatalíticas	Ejemplos	
	Pavimentos de concreto	
	Pavimentos de adoquines prefabricados	
Horizontales	Revestimientos de pavimentos y calles	
	Losas de cemento	
	Tejados de concreto	
	Morteros de revestimiento	
	Pasta de cemento	
	Estucos de cemento	
Verticales	Paneles prefabricados	
	Paneles para aislamiento térmico o acústico	
	Barreras de seguridad en calles y carreteras	
	Barreras antiruidos	
	Pasta de cemento	
Túneles	Paneles de concreto	
	Pavimentos de concreto	

Tabla 2 - Aplicaciones en estructuras a base de cemento fotocatalítico.

Entre los países que han liderado el desarrollo de cementos fotocatalíticos destacan Japón e Italia, donde se han llevado a cabo investigaciones exhaustivas y se han obtenido patentes para cementos innovadores. Por ejemplo, en Japón, empresas como Mitsubishi Corp. han desarrollado el NOxer<sup>TM</sup>, un cemento fotocatalítico que ha demostrado eficacia en la reducción de óxidos de Nitrógeno (NO<sub>x</sub>) y otros contaminantes atmosféricos. En Italia, la compañía Italcementi ha lanzado al mercado productos como el TXAria<sup>TM</sup> y XArca<sup>TM</sup>, cementos fotocatalíticos diseñados para mejorar la calidad del aire y la durabilidad de las estructuras construidas con ellos. Estos avances han dado lugar a la aplicación práctica de cementos fotocatalíticos en una variedad de proyectos arquitectónicos de renombre internacional. Por ejemplo, la Iglesia *Dives in Misericordia* en Roma es conocida por ser la primera obra construida

con concreto fotocatalítico, lo que la convierte en un hito significativo en la historia de la construcción sostenible. Además, proyectos como el Edificio de la Música y de las Bellas Artes en Chamberí, Francia, y la sede del Air France en el Aeropuerto Roissy Charles de Gaulle, Francia, han empleado estos materiales para mejorar la calidad del aire interior y reducir la contaminación en entornos urbanos densamente poblados. En Bélgica, el Edificio Commodore en Ostende es otro ejemplo destacado de aplicación de cemento fotocatalítico, donde se ha utilizado para revestimientos exteriores con el fin de reducir la acumulación de suciedad y contaminantes atmosféricos, manteniendo así la apariencia estética del edificio a lo largo del tiempo. En Marruecos, la sede de Ciments du Maroc en Casablanca ha incorporado cemento fotocatalítico en su diseño para promover un ambiente interior más saludable y confortable para sus empleados y visitantes. Además, en Italia, el túnel de Via Porpora en Milán es otro ejemplo notable de aplicación de cemento fotocatalítico en infraestructuras urbanas, donde se ha utilizado para revestimientos de túneles con el objetivo de mejorar la calidad del aire y reducir la concentración de contaminantes vehiculares. Estos ejemplos destacados ilustran el potencial y la versatilidad de los materiales de construcción fotocatalíticos en la creación de entornos construidos más saludables, sostenibles y estéticamente atractivos.

# 1.2.2 Descontaminación ambiental mediante la aplicación de cementos fotocatalíticos

La integración de fotocatalizadores nanoparticulados en materiales de construcción, como el cemento, abre un abanico de posibilidades para el desarrollo de materiales innovadores con propiedades funcionales avanzadas [22]. Entre estos beneficios destacan las propiedades fotocatalíticas de descontaminación del aire, autolimpieza y antimicrobiana. A continuación, se describe cada una de las propiedades fotocatalíticas que adquiere el material cementante al incorporar fotocatalizadores nanoparticulados a su sistema.

# 1.2.2.1 Propiedad de descontaminación del aire

El aire que respiramos está contaminado con diversas impurezas, de varios tamaños y composiciones, y en la atmósfera se encuentran dispersos distintos tipos de contaminantes que tienen un impacto adverso tanto en los seres humanos como en el medio ambiente y en los materiales de construcción [123]. La mayoría de los contaminantes (como los  $NO_x$ ,  $SO_2$  o  $CO_2$ ) son generados durante procesos de combustión a altas temperaturas y por la quema incompleta de combustibles fósiles, especialmente en los motores de los vehículos móviles. Por consiguiente, este fenómeno se convierte en un problema de gran relevancia en entornos urbanos donde el parque automotor es considerablemente alto. Por si fuera poco, la mayoría de estos compuestos pueden reaccionar entre sí, por la presencia de humedad en el ambiente, la radiación solar y otros compuestos que facilitan las reacciones para formar nuevos contaminantes, denominados secundarios [3]. Estos nuevos contaminantes secundarios llegan a ser igual o más dañinos para los materiales de construcción y para las personas que habitan los inmuebles. En conjunto, todas estas emisiones producen una diversidad de problemas en la salud de la población, daños estructurales en los inmuebles, así como efectos ambientales negativos sobre el planeta. En los edificios pueden causar cambios importantes en la apariencia estética de los materiales, así como una disminución en la resistencia mecánica del mismo [124].

Para abordar este problema ambiental, se han propuesto diversos enfoques para mitigar el nivel de contaminación atmosférica. Estas propuestas incluyen la reducción directa de las fuentes de contaminación, como la implementación de tecnologías más limpias en la industria y la regulación más estricta de las emisiones de vehículos motorizados. Además, se han promovido cambios en el comportamiento individual, como la reducción del consumo de energía y la adopción de prácticas más sostenibles en el hogar y en el lugar de trabajo. Se ha fomentado también el uso de transporte público o alternativo, como el ciclismo y la caminata, como formas de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y mejorar la calidad del aire en las ciudades [56]. Sin embargo, muchos de estos métodos no resultan atractivos para todos los sectores de la sociedad debido a su impacto lento en la reducción de la contaminación o a los costos iniciales elevados asociados con la implementación de tecnologías más limpias [4]. Por este motivo, la oxidación fotocatalítica de los contaminantes atmosféricos ha emergido como una solución alternativa (Figura 5). La mayoría de los contaminantes gaseosos presentes en el aire urbano son susceptibles a la acción de las ROS que se generan durante el proceso fotocatalítico, por lo que se considera que este método verde suele ser altamente efectivo para disminuir su presencia [123].



Figura 5 – Modelo del proceso de descontaminación del aire (ej. NO<sub>x</sub>) vía fotocatálisis en un material cementante fotocatalítico.

La capacidad de los cementos fotocatalíticos para descontaminar el aire ha sido demostrada por numerosas investigaciones, las cuales avalan su eficacia y aplicabilidad tanto en ambientes de interiores como exteriores [6, 10, 101, 125-128]. La mayoría de estos estudios ha seleccionado los  $NO_x$  y los COV's como contaminantes atmosféricos representativos debido a sus riesgos potenciales para la salud y su capacidad para generar smog fotoquímico [6, 128]. Estos estudios han

abarcado desde experimentos en laboratorio hasta aplicaciones a escala piloto en entornos reales, demostrando que los cementos fotocatalíticos pueden llegar a convertirse en una herramienta eficaz para mejorar la calidad del aire.

A escala de laboratorio, Seali y colaboradores encontraron que las propiedades del cemento fotocatalítico influyen en la eficiencia de la descontaminación del aire. En su estudio, reportaron que el mortero con mayor porosidad presentó una actividad fotocatalítica cuatro veces superior a la del mortero de referencia, debido a una mayor área de contacto entre el fotocatalizador con los gases NO<sub>x</sub> [129]. Según Kim y colaboradores, la superficie porosa de los materiales cementantes efectivamente contribuyó a la transferencia de masa entre el NO y el TiO<sub>2</sub>, mejorando así las tasas de remoción del contaminante gaseoso. Este estudio profundizó además en la dinámica de interacción entre el fotocatalizador y el contaminante, demostrando que una mayor porosidad facilitó una mejor difusión de las moléculas del gas hacia las zonas activas del TiO<sub>2</sub>, donde se produce la degradación fotocatalítica [130]. Speziale y colaboradores reportaron que una alta porosidad en el cemento también podría reducir la exposición de los fotocatalizadores activos a las moléculas de NO en la superficie de los morteros, disminuyendo su eficiencia [131]. Lo que destaca la importancia de optimizar la porosidad que maximiza la actividad fotocatalítica. Por su parte, Martínez y colaboradores investigaron la influencia de diferentes condiciones de humedad relativa (HR) en la oxidación fotocatalítica de los COV's.

Los autores reportaron que valores altos de HR (90%) disminuyeron la eficiencia de oxidación de COV's al usar bajas concentraciones de éstos (260 ppb), lo que se relacionó con la competencia entre el vapor de agua y los contaminantes por los sitios activos de la superficie del material [132]. La dispersión del fotocatalizador sobre la superficie de los mortero también fue un factor fundamental para la eficiencia de las reacciones descontaminantes. Pérez-Nicolás y colaboradores demostraron la eficiencia de los superplastificantes para dispersar al fotocatalizador y así obtener altos porcentajes de reducción del NO bajo luz UV, reportando una eficiencia de hasta el 50% de remoción del contaminante, en comparación con un 15% de remoción en

aquellos morteros con aglomeraciones del TiO<sub>2</sub> [133]. En resumen, la combinación entre diferentes condiciones, tales como %HR, la concentración inicial de contaminante y la distribución del fotocatalizador, impactarán de manera significativa en la eficiencia de los cemento fotocatalíticos.

#### 1.2.2.2 Propiedad autolimpiante

La contaminación atmosférica representa un agente de deterioro omnipresente que gradualmente erosiona la integridad y el aspecto estético de numerosos edificios a lo largo del tiempo [124]. La acumulación de suciedad en las fachadas puede ser descrita como el resultado del depósito de pequeñas partículas y cúmulos de grasa que se emplazan paulatinamente en la superficie del edificio, mediante aglutinantes orgánicos como hidrocarburos y ácidos grasos, lo que resulta en una fuerte adherencia del polvo a las paredes de los edificios o viviendas [99]. Esta acumulación es una consecuencia natural de la exposición de los edificios al aire atmosférico, que actúa como portador de partículas orgánicas e inorgánicas suspendidas en él. Este fenómeno es especialmente notable en áreas urbanas densamente pobladas, donde la concentración de contaminantes atmosféricos es más alta (Figura 6). Las repercusiones de la contaminación atmosférica en los materiales cementantes son diversas y abarcan múltiples dimensiones [3]. Desde un punto de vista estético, la acumulación de suciedad afecta negativamente la apariencia visual de los edificios, disminuyendo su atractivo y contribuyendo a una percepción general de descuido y deterioro. Socialmente, esta degradación estética influye en la percepción de la calidad del entorno construido y afectar la satisfacción y el bienestar de los habitantes y usuarios de los espacios urbanos. Económicamente, el mantenimiento y la limpieza frecuente de las fachadas afectadas por la suciedad representan costos adicionales para los propietarios y gestores de los edificios, además de implicar un gasto adicional de recursos naturales y energía [55, 123, 134].



Figura 6 – Modelo esquemático que muestra la contaminación a la que está expuesta una fachada típica de cemento blanco en un ambiente urbano y como altera su apariencia visual. Imagen modificada de [57].

Por esta razón, diversas investigaciones se han dedicado a buscar métodos que prolonguen al máximo el proceso natural de envejecimiento, principalmente debido a la influencia de los agentes tóxicos presentes en la atmósfera [135, 136]. Además del impacto estético, este deterioro puede comprometer la integridad estructural de los edificios a través de la corrosión, la erosión, la degradación de materiales, la disolución de la roca, incluso debido a los impactos de las partículas sólidas en suspensión que desgastan lentamente la superficie, lo que subraya la importancia de abordar este problema de manera efectiva [137, 138]. Sin un mantenimiento constante, resulta desafiante conservar las propiedades estéticas y funcionales originales de los edificios [139]. Por lo que, la aplicación de cementos fotocatalíticos resulta de gran interés para otorgar la capacidad de autolimpieza a los edificios [140]. La autolimpieza de las superficies con este método se basa en dos procesos fundamentales: (i) la fotooxidación de la capa orgánica responsable de la adherencia de las partículas contaminantes mediante reacciones oxidación/reducción lo que facilita su remoción y, (ii) a la capacidad anfifilica del  $TiO_2$ , es decir, a que puede presentar tanto la propiedad hidrofóbica como hidrofílica. La propiedad anfifilica del TiO<sub>2</sub> se descubrió por accidente en 1995 y se encontró que el semiconductor al ser irradiado con luz UV propiciaba que el ángulo de contacto del agua disminuyera haciendo que esta se forme en capas en vez de acumularse en forma de gotas [141]. Este fenómeno provoca que el agua se pueda extender a una mayor velocidad y por una mayor área superficial en el material, lo que facilita un aumento de la presencia de moléculas de H<sub>2</sub>O en la zona. Este fenómeno provoca a su vez un aumento en la formación de '*OH* mediante el proceso de fotooxidación del semiconductor, acelerando la degradación del contaminante [142]. Al ir disminuyendo la energía lumínica sobre el fotocatalizador se favorece un incremento paulatino en el ángulo de contacto del agua formando gotas cada vez más esféricas, hasta generar la propiedad superhidrofóbica. Ese fenómeno induce una mayor movilidad de las gotas sobre la superficie que además absorben y desplazan a las partículas previamente fotodegradadas a su paso (Figura 7). El efecto de autolimpieza es, de hecho, un efecto sinérgico de la propiedad superhidrofóbica del TiO<sub>2</sub> y la fotodegradación de los depósitos orgánicos responsables de la fuerte adherencia de las partículas contaminantes.



Figura 7 – Modelo que ejemplifica el proceso de autolimpieza: a) la parte orgánica del contaminante es degradada por fotocatálisis dificultando su adherencia a la superficie, b) las gotas de agua se deslizan por la propiedad superhidrofóbica del material absorbiendo los contaminantes a su paso y c) los contaminantes son removidos fácilmente dejando una superficie limpia. Imagen modificada de [57].

La validez de la propiedad de autolimpieza en los productos de cementos fotocatalíticos se ha demostrado tanto a escala de laboratorio [136, 143-147] como en edificios, por ejemplo, la iglesia Dives in Misericordia en Roma, Italia y el ayuntamiento Cité de la Musique et des Beaux-Arts en Chambéry, Francia. La actividad autolimpiante de los cementos fotocatalíticos ha sido demostrada mediante ensayos de decoloración de tintes depositados sobre la superficie del material, como se resume en la Tabla 3. Se destacan las altas eficiencias obtenidas en todos los casos, lo que demuestra la eficiencia de la tecnología fotocatalítica para el desarrollo de superficies autolimpiantes. Como se mencionó en secciones anteriores, la decoloración se produce a través de la fotodegradación mediante las especies ROS atacan inicialmente las moléculas de los colorantes y, posteriormente, sus anillos aromáticos. La apertura de los anillos aromáticos a su vez produce una variedad de ácidos carboxílicos en la mayoría de los colorantes, que eventualmente se descarboxilan mediante la reacción "foto-Kolbe" hasta ser mineralizados completamente a CO<sub>2</sub> [148-150]. Actualmente, existen normas internacionales para evaluar la eficiencia autolimpiante de diversas superficies mediante la descomposición de colorantes en la superficie de los cementos. Por ejemplo, la norma japonesa JIS-R-1703-2:2007 utiliza el colorante MB para la evaluación de las superficies autolimpiantes que proporciona una metodología estandarizada para la evaluación de los materiales autolimpiantes. Sin embargo, su uso se ha limitado principalmente a Japón y no ha sido aceptada a nivel internacional [151, 152]. Por su parte, la norma ISO 10678:2010 también emplea el colorante MB para evaluar la actividad fotocatalítica de superficies cerámicas en un medio acuoso. Esta norma proporciona datos cuantitativos sobre la degradación del colorante, lo que facilita la evaluación precisa de la eficiencia fotocatalítica. No obstante, la fotodegradación del colorante se lleva a cabo en un medio acuoso, el cual no representa con precisión las condiciones reales en muchas aplicaciones prácticas, principalmente en edificios urbanos [153, 154]. Mientras que, la norma ISO 27448-1:2009 y la norma JIS-R-1703-1:2007 no utilizan un colorante, sino que evalúan el rendimiento autolimpiante midiendo el ángulo de contacto del agua sobre la superficie fotocatalítica antes y después de la exposición a la luz. No obstante, el ángulo de contacto del agua no necesariamente se correlaciona directamente con la eficiencia fotocatalítica. Sin olvidar que su resultado puede verse afectado por factores como la rugosidad de la superficie del cementante o la pureza del agua utilizada [155]. Por su parte, la norma italiana UNI 11259:2008 evalúa la actividad fotocatalítica en mezclas hidráulicas, como los cementos y morteros, impregnando una cara de la superficie del material con el colorante RhB y, posteriormente, su exposición a radiación UV. Según la norma, los valores se registran en el sistema de color CIE L\*a\*b\*, utilizando un colorímetro, y las mediciones se realizan a intervalos determinados para calcular el porcentaje de degradación del colorante [156, 157]. Este método es ampliamente utilizado debido a su sencillez y bajo costo [140, 158].

Tabla 3 – Estudios llevados a cabo sobre la propiedad de autolimpieza evaluadas a través de la remoción del colorante en la superficie de muestras CPO fotocatalíticas funcionalizado con TiO<sub>2</sub>.

Colorante	Eficiencia autolimpiante (%)	Tiempo de exposición (h)	Concentración del TiO <sub>2</sub> (%wt.)	Irradiación	Referencia
MB	100	3	1.2	UVA	[159] <sup>B</sup>
MB	95	24	0.5	UV	[160]
MB	100	2.5	3	UV	[161]
МВ	25	4	2	UV	[162]
MB	35	5	3	UV	[163]
MB	100	5	7	UV/visible	[164]
RhB	82	26	3.5	UV	[165] <sup>A</sup>
RhB MB	40 60	24	2	UV	[107] <sup>A, B</sup>
RhB	80	3.5	3	UVA/visible	[166]
RhB	100	120	5	UV	[140] <sup>A</sup>
RhB	65	3	5	UVA/Visible	[167]
RhB	65	9	2	UV	[168]

RhB	85	24	2.5	UVA	[158] <sup>A</sup>
RhB	90	1	2	UV	[169]
RB5	99	2.5	5	UV	[170]

<sup>A</sup>: se aplicó la norma italiana UNI 11259:2008. <sup>B</sup>: se aplicó la norma internacional ISO 10678:2010.

#### 1.2.2.3 Propiedad antimicrobiana

En las últimas décadas, se ha observado un alarmante aumento en la incidencia de infecciones a nivel global [171]. Este fenómeno, junto al preocupante desarrollo de la resistencia de los microorganismos a los agentes antimicrobianos, representa un serio desafío para la salud pública, ya que complica el tratamiento de enfermedades infecciosas y eleva las tasas de mortalidad asociadas [172, 173]. Las superficies como paredes, pisos y otros elementos físicos actúan como reservorios y facilitan la propagación de las bacterias patógenas. Incluso se ha estimado que el 15% de las infecciones reportadas se produjeron por contacto directo con objetos contaminados [174, 175]. Para combatir esta problemática, se han empleado diversos compuestos antimicrobianos, incluyendo biocidas, microbicidas, sanitizantes, bioaerosoles, antisépticos y desinfectantes. Estos productos se caracterizan por su capacidad para eliminar o inhibir el crecimiento microbiano, además de ser relativamente económicos y de fácil acceso [176]. Sin embargo, investigaciones posteriores han evidenciado que muchos de estos productos pueden ocasionar efectos adversos en la salud humana, incluyendo reacciones alérgicas, enfermedades cutáneas, problemas respiratorios y reacciones de hipersensibilidad, sin contar que la gran mayoría de ellos son considerados como soluciones temporales y poco amigables con el medio ambiente [177-180]. Por lo que se han explorado otras técnicas más eficaces y de largo plazo, como la fotocatálisis.

La fotocatálisis es considerada una tecnología antimicrobiana alternativa, reciente y efectiva capaz de abordar los múltiples desafíos relacionados con la contaminación microbiana [179, 181]. La actividad antimicrobiana inducida por la fotoactivación a menudo se denomina como fotoesterilización y es una forma eficaz

de reducir el crecimiento de patógenos. Si bien el mecanismo preciso por el cual la fotocatálisis inactiva a los microorganismos aún no se comprende del todo debido su complejidad, se ha documentado que la exposición prolongada a las ROS, principalmente los 'OH, generadas durante el proceso de fotooxidación, induce un estrés oxidativo que conduce a la muerte del microorganismo [179]. Este estrés oxidativo desencadena un deterioro progresivo del microorganismo, iniciando en la pared celular y extendiéndose a la membrana citoplasmática, lo que eventualmente provoca su perforación y la liberación de su contenido interno. Las ROS continúan su acción penetrando en el interior del microorganismo, atacando directamente sus componentes intracelulares. Este proceso conduce a la degradación del ADN, las proteínas y el núcleo del microorganismo, culminando en su inactivación (Figura 8). Además, este proceso inhibe la replicación del microorganismo y limita el crecimiento de su población, contribuyendo así a su erradicación [180].



Figura 8 – Ilustración del posible mecanismo de inhibición de los microorganismos a través del proceso de fotocatálisis. (a) Ataque al microorganismo a través de las ROS, iniciando con la pared y membrana celular, proceso que se le conoce como estrés oxidativo. (b)
Desactivación del microorganismo, cuando las ROS perforan al patógeno dañando su núcleo y provocando la salida de su material interior. Imagen modificada de [57].

La actividad antimicrobiana del  $TiO_2$  fue descubierta por primera vez por Matsunaga y colaboradores en los años 80' [182, 183] y, desde entonces, han surgido múltiples informes sobre el uso de la fotocatálisis para la inactivación de una amplia variedad de microorganismos, incluidos bacterias, virus, hongos, y algas, así como

células cancerosas y protozoos [99]. Diversos estudios han demostrado su utilidad para la desinfección del agua [184, 185], para el diseño de biorreactores [186, 187] y como filtros revestidos con TiO<sub>2</sub> para la desinfección del aire [188]. Asimismo, la actividad antimicrobiana fotoinducida del TiO<sub>2</sub> también ha sido aplicada para controlar el crecimiento biológico en la superficie del cemento que desencadenan cambios químicos y estéticos no deseados en el material constructivo [179, 181]. Se sabe que los microorganismos en los materiales de construcción son peligrosos para la salud pública, ya que pueden liberar alérgenos, esporas, toxinas y otros metabolitos que afectan negativamente a la salud humana, causando, entre otros, irritación, intoxicación, infecciones superficiales y sistémicas, alergias y otras enfermedades del aparato respiratorio y piel [189]. Una población diversa de microorganismos también puede provocar la degradación de los materiales de construcción, como la decoloración, el agrietamiento, la corrosión, la degradación de los aditivos de cadena corta, la desagregación, el debilitamiento y la disolución del material y la rotura de los silicatos en capas [190, 191]. En este contexto, la incorporación de un fotocatalizador nanoparticulado en los materiales cementantes que reduzcan la contaminación microbiana resulta primordial y de gran relevancia. Especialmente en entornos microbiológicamente sensibles, como hospitales, laboratorios, escuelas, aeropuertos, plantas procesadoras de alimentos y cocinas industriales, donde se busca evitar la contaminación biológica a toda costa [192, 193]. Estos nuevos materiales proporcionan una capa adicional de protección al reducir la carga microbiana en superficies y estructuras, lo que contribuye a la prevención de brotes de enfermedades infecciosas y mejora la calidad de vida del usuario [110].

A pesar de que el cemento fotocatalítico ha suscitado un gran interés recientemente en la comunidad científica debido a su capacidad para reducir de manera significativa una amplia gama de microorganismos [103], hasta la fecha se han reportado pocos estudios en el área de materiales cementantes antimicrobianos. La mayoría de los estudios se han restringido a la etapa de laboratorio, mientras que las aplicaciones prácticas han sido muy pocas y las pruebas de campo aún son requeridas para verificar su factibilidad en un entorno real a largo plazo [103]. Un trabajo pionero
en este rubro fue desarrollado por Linkous y colaboradores (2000), quienes emplearon un mortero revestido con 10 %wt. de TiO<sub>2</sub> para inhibir la unión y el crecimiento del alga filamentosa Oedogunium. Bajo una combinación de lámparas fluorescentes y ultravioleta, el cemento fotocatalítico fue capaz de lograr una reducción del 66% en el crecimiento de las algas en comparación con la superficie del cemento de referencia. También encontraron que agregando una carga del 1 %wt. de un metal noble como el Pt o Ir a los morteros que contenían TiO<sub>2</sub> aumentaba la eficiencia antimicrobiana hasta en un 87% [194]. Por otro lado, en el Palacio Nacional de Pena, Portugal, se llevó a cabo un estudio para evaluar la eficiencia de un mortero fotocatalítico contra el biodeterioro causado por los líquenes (microorganismos simbióticos formados por un hongo y un fotobionte) y otros microorganismos fototróficos, como cianobacterias y clorófitas. Para ello, se aplicó un revestimiento de cemento con anatasa dopada con Fe<sup>3+</sup> sobre dos paneles laterales del palacio. Tras dos semanas de monitoreo del color, los registros fotográficos y colorimétricos realizados en las dos paredes externas del palacio confirmaron que los líquenes y los microorganismos fototróficos desaparecieron casi en su totalidad en las áreas donde se aplicó el fotocatalizador [195]. En una sala de operaciones de un hospital, se realizó un estudio para evaluar la eficiencia de las losetas fotocatalíticas en la reducción de la carga bacteriana tanto en las superficies como en el aire. Los resultados demostraron una erradicación total de bacterias en la superficie de la pared y una disminución significativa de las bacterias presentes en el aire tras la instalación de estas losetas, aunque no especifican los porcentajes obtenidos [99].

Una metodología popular para evaluar el rendimiento antimicrobiano es la prueba de difusión en disco sobre agar desarrollada en 1940 [196]. Esta prueba se basa en colocar diferentes discos impregnados con un agente antibiótico, en el contexto de los cementos fotocatalíticos se usan discos de cemento, sobre agar previamente inoculado con una suspensión bacteriana estandarizada en una placa de Petri. El disco de prueba con el antibiótico se difunde radialmente hacia afuera a través del medio de agar, inhibiendo la germinación y el crecimiento del microorganismo de prueba, hasta formar una zona de inhibición (ZDI). Generalmente, las ZDI se establece dentro de las

24 h de incubación a 35±1°C, aunque estas condiciones pueden variar entre microorganismo, laboratorio y equipo. Los diámetros de la ZDI de cada disco se miden a través de un calibrador vernier o una regla simple calibrada [197]. Está técnica se está volviendo en una de las más utilizadas debido a su bajo costo, facilidad de ejecución, tiempo de respuesta rápido, aplicabilidad a un gran número de especies bacterianas y agentes antimicrobianos, además de la facilidad para interpretar los resultados proporcionados [198]. También se ha debido a que la elección de los discos antibióticos es flexible, lo que permite realizar múltiples combinaciones según la especie bacteriana o el tipo de muestra [199]. En la Tabla 4 se muestran algunas investigaciones encontradas en la bibliografía sobre la actividad antimicrobiana evaluadas a través del método de difusión en agar para cementos fotocatalíticos.

Fotocatalizador	Microrganismo	Zona de inhibición (mm)	Irradiación	Concentración del fotocatalizador	Referencia
TiO <sub>2</sub>	S. aureus	10	Visible	4 mg/mL	[200]
TiO <sub>2</sub>	E. coli S. aureus	6.3 7.7	UV	5% wt.	[201]
Ag-TiO <sub>2</sub>	E. coli	7	UV		[202]
Ag-TiO <sub>2</sub>	S. aureus	12	Visible	5 mg/mL	[200]
Ag-TiO <sub>2</sub>	S. aureus E. coli	4 8	UV	40 mg/mL	[203]
Zr-TiO <sub>2</sub>	E. coli	17	UV	8%wt.	[204]
Ag/TiO <sub>2</sub> (2.3% Ag)	E. coli	20	UV	10.8 mg/mL	[205]
Ag/TiO <sub>2</sub> (1.3% Ag)	E. coli	15	UV	10.8 mg/mL	[205]
CS-TiO <sub>2</sub>	S. aureus	11	Visible	100 µg/mL	[206]

Tabla 4 – Resumen de reportes sobre la propiedad antimicrobiana evaluada a través del método de difusión en agar en cementos fotocatalíticos.

Ag@CS-TiO <sub>2</sub>	E. coli	11.1	UV	2%wt.	[192]	
Ag@CS-110 <sub>2</sub>	E. coli	11.1	UV	2%Wt.	[192]	

Desafortunadamente, no existe en la actualidad una norma específica, ni nacional ni internacional, dedicada a evaluar exclusivamente la actividad antimicrobiana de los cementos fotocatalíticos. Sin embargo, existen dos normas generales que podrían adaptarse para esta finalidad. Por un lado, la norma ISO 22196:2011 se utiliza comúnmente para medir la actividad antibacteriana en superficies no porosas, como los plásticos [207]. Esta metodología podría ser ajustada para aplicarse a superficies cementantes tratadas con fotocatalizadores, permitiendo evaluar su capacidad para inhibir el crecimiento bacteriano. Por otro lado, la norma ASTM E2149-13a describe un método para evaluar dicha actividad en agentes antimicrobianos inmovilizados bajo condiciones dinámicas [208]. Este enfoque dinámico podría ser utilizado para analizar la eficacia de los cementos fotocatalíticos bajo dichas condiciones. No obstante, la adaptación y aplicación de ambas normas requeriría un enfoque meticuloso para garantizar que las condiciones de prueba sean representativas y que los resultados obtenidos sean comparables y reproducibles. Por estos motivos, la creación de normas específicas para evaluar la actividad antimicrobiana de los cementos fotocatalíticos es crítico. Además de fomentar la innovación en materiales de construcción más saludables y sostenibles, estas normas podrían garantizar la seguridad y la salud pública al reducir la presencia de microorganismos patógenos en entornos urbanos y edificaciones. Además, al establecer un marco claro y consistente para la evaluación y comparación de estos materiales, se mejorarían las garantías de que los productos disponibles en el mercado sean efectivos, seguros y confiables para su uso prolongado en diversas aplicaciones arquitectónicas y de infraestructura urbana.

Por otro lado, se espera que estos materiales antimicrobianos no solo sean efectivos contra la mayoría de los microbios conocidos, sino que también demuestren capacidad para combatir microorganismos emergentes y resistentes a los tratamientos convencionales, por ejemplo, el virus SARS-CoV-2 (también conocido como COVID-

19) [209]. En términos de sostenibilidad, es necesario que estos materiales se diseñen con un enfoque en la reducción de su impacto ambiental. Esto puede implicar el uso de ingredientes biodegradables o de reciclaje de desechos industriales, así como procesos de fabricación que minimicen el desperdicio y la contaminación. Estos materiales deben cumplir con estándares rigurosos de seguridad y salud ambiental, asegurando que no solo protejan a los ocupantes de los edificios, sino también al medio ambiente en general.

Además de su aplicación en entornos comerciales e industriales, se espera que los cementos fotocatalíticos también podrían encontrar su utilidad en entornos residenciales, especialmente en áreas donde la higiene y la limpieza son prioridades, como baños, cocinas y áreas de juego para niños. Al incorporar estos materiales en la construcción y el diseño de espacios habitables, se podría crear un ambiente más saludable y seguro para los residentes, reduciendo la exposición a patógenos y alérgenos [103]. La capacidad de los cementos fotocatalíticos para mantener la higiene y prevenir la proliferación de microorganismos también tiene implicaciones importantes en términos de sostenibilidad ambiental y conservación de recursos. Al reducir la necesidad de productos desinfectantes y métodos de limpieza intensivos, estos materiales contribuyen a la disminución del uso de productos nocivos y al ahorro de agua, energía y otros recursos asociados con la limpieza y desinfección convencionales [8, 180].

En resumen, el proceso fotocatalítico ofrece varias ventajas sobre otros métodos de control de la contaminación. En primer lugar, es una tecnología relativamente sencilla y de bajo costo, lo que la hace accesible para una amplia gama de aplicaciones y contextos. Además, tiene un impacto inmediato en la calidad del aire, ya que las reacciones químicas ocurren rápidamente una vez que el material fotocatalítico es expuesto a la luz solar y los contaminantes son atrapados en la superficie del material. Esto contrasta con otros enfoques que requieren tiempo para producir resultados tangibles.

# 1.2.3 Problema ambiental por el uso del cemento Portland ordinario como material de soporte para el fotocatalizador.

Desde hace varios años, la incorporación de fotocatalizadores en matrices cementantes ha sido una práctica ampliamente adoptada debido a su capacidad para eliminar contaminantes atmosféricos y mitigar la proliferación de patógenos en entornos urbanos. Entre los diversos tipos de cemento empleados para este fin, destaca el CPO reconocido como uno de los materiales de construcción más utilizados a nivel mundial debido a sus ventajas únicas en comparación con otros cementantes [210], como su alta resistencia mecánicas y asequibilidad [211], además de su tendencia a diseñarse en una gran variedad de tamaños y formas [212]. El CPO se ha erigido como un pilar fundamental en la industria de la construcción, siendo producido a gran escala y empleado en una amplia variedad de proyectos arquitectónicos e infraestructurales en todo el orbe. En el año 2022, la producción mundial de CPO alcanzó 6 mil millones de toneladas al año [213], lo que refleja su posición dominante en el mercado global de materiales de construcción. Se anticipa que esta demanda continúe en aumento, impulsada principalmente por el crecimiento acelerado de los desarrollos urbanos en economías emergentes [214]. Aun con sus altibajos, se vislumbra un futuro de crecimiento continuo en la producción de cemento Portland a mediano y largo plazo. Este crecimiento se sustenta en la perspectiva de nuevos proyectos de obras arquitectónicas, y que la construcción en entornos urbanos, seguirá siendo un pilar fundamental para el desarrollo de ciudades y comunidades como polos de desarrollo, impulsado tanto por iniciativas gubernamentales como por inversiones del sector privado [215].

Sin embargo, a lo largo de la evolución de la industria del cemento Portland, el aspecto ambiental ha sido relegado en numerosas ocasiones a un segundo plano. Aunque es innegable el papel vital que la construcción y la producción de cemento han desempeñado en el progreso económico de las naciones, también es incuestionable que estas actividades representan una de las mayores fuentes de contaminación ambiental [216]. Además, el proceso de extracción de materias primas, como la caliza y la arcilla, suele tener un impacto negativo en los ecosistemas locales y la biodiversidad. Estos

impactos ambientales plantean desafíos importantes en términos de sostenibilidad y responsabilidad social para la industria del cemento. Por su naturaleza inherente, la producción del CPO y la construcción de obras públicas representan procesos que ejercen una notable presión sobre el medio ambiente [217]. Por otro lado, muchos de los materiales utilizados en la construcción llegan a contener aditivos adicionales (p. ej., plastificantes, retardadores, impermeabilizantes, colorantes, etc.) u otros componentes químicos (Cr, Ni, As, SiO<sub>2</sub>, COV, etc.) que pueden liberar compuestos tóxicos en el aire, el agua y el suelo, comprometiendo la calidad ambiental y la salud pública [218]. Considerando el crecimiento continuo de este sector a lo largo del tiempo, resulta evidente que sus impactos ambientales se volverán cada vez más perceptibles e irreversibles, afectando tanto al medio ambiente como a la salud humana [217]. Este proceso gradual también contribuirá al incremento progresivo de la huella ecológica a nivel mundial exacerbando los desafíos asociados con la sostenibilidad ambiental a escala global [219].

Bajo este contexto, es necesario explorar y adoptar nuevas alternativas más sostenibles y ecoeficientes al cemento Portland para el desarrollo de los nuevos materiales fotocatalíticos. Estos nuevos cementantes alternativos podrían ofrecer una oportunidad alentadora para reducir la huella ambiental de la construcción urbana y mitigar a su vez los efectos negativos en la calidad del aire y la salud humana, por lo que la transición hacia su aplicación masiva se está volviendo una prioridad en el sector de la construcción.

### 1.2.3.1 Cementos alternativos ecoeficientes explorados como sustitutos del CPO

La construcción es una parte fundamental para el desarrollo económico y social de un país, ya que proporciona empleo y vivienda a millones de personas en todo el mundo, por lo que detener por completo este sector esencial de la economía, como es la industria del cemento, en pro del medio ambiente no se le considera una opción realista. En lugar de detener estas actividades, se ha buscado formas de hacerlas más sostenibles y respetuosas con el entorno. El uso de cementos alternativos ecoeficientes en la construcción es una de las formas más seguras y efectivas para lograr este objetivo. Estos materiales no sólo pueden llegar a reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> asociadas con la producción del cemento tradicional, sino que además pueden aprovechar recursos renovables o reciclados industriales, disminuyendo así la presión sobre la materia prima finita que se utiliza para su fabricación [220]. La transición del cemento tradicional por alternativas más ecológicas está representando un cambio significativo en favor de la sostenibilidad [142, 221]. Este cambio se fundamenta en la capacidad de los nuevos cementantes para potencialmente reducir el consumo de recursos fósiles, requerir menos materias primas para su producción, fomentar el empleo de materiales reciclados y, en ciertos casos, ofrecer propiedades mecánicas superiores a las del cemento Portland [142].

Los beneficios derivados de la adopción de cementos alternativos están transformando la industria de la construcción, promoviendo su transición hacia un sector más sostenible [221]. Afortunadamente, tanto las empresas como la sociedad en general están cada vez más conscientes del problema medioambiental y están buscando activamente la implementación de materiales y prácticas que mitiguen los impactos ambientales adversos [222]. La investigación y desarrollo en estos cementantes han logrado importantes avances en la construcción y cada día es posible construir infraestructuras cada vez más sustentables y resilientes, gracias al empleo de cementos alternativos [99, 223]. Sin embargo, a pesar de estos avances, el progreso en la adopción generalizada de estos materiales no ha sido tan grande como se esperaba, y su manufactura representa todavía un reto para las empresas del sector. A pesar de lo anterior, en los últimos años, han surgido varios ejemplos de materiales cementantes alternativos que han captado la atención tanto de la comunidad científica como de la industria. Entre ellos, los más destacados incluyen los cementos híbridos alcalinos, belíticos, supersulfatados, de aluminato de calcio, de sulfoaluminato de calcio, activados alcalinamente y de cloruro de magnesio, los cuales se describen en mayor detalle en la Tabla 5.

Tabla 5 - Cementos alternativos considerados más ecológicos con respecto al cemento
Portland.

Cemento alternativo	Descripción general	Referencia
Híbridos alcalinos	Cemento multicomponente que presenta elevados contenidos de adiciones como la ceniza volante, las escorias de alto horno y/o el metacaolín junto con bajos contenidos de cemento Portland (<30%) y activadores de moderada alcalinidad. Lo que beneficia en lo económico como en lo medioambiental.	[224]
Belíticos	Cementos de muy baja emisión de $CO_2$ en su producción. Están constituidos mayoritariamente por la fase mineral belita $(C_2S)(2CaO \cdot SiO_2)$ . Es considerado más ecoeficiente debido a que demanda entre un 15-20% menos energía que la requerida para la fabricación del cemento Portland.	[225]
Supersulfatados	Cemento de muy bajo carbono que disminuye las emisiones de $CO_2$ hasta un 90% durante su producción. Compuesto mayoritariamente de escorias de alto horno, sulfato de calcio y un activador alcalino. Dicho activador usualmente es cemento Portland.	[226]
Aluminato de calcio	Tipo alternativo de cemento compuesto mayoritariamente por aluminatos cálcicos y que se fabrican con bauxitas y calizas. Presentan mejor comportamiento a temperaturas elevadas. Sin embargo, tiene problemas de durabilidad y resistencia debido al agua y a los álcalis utilizados.	[227]
Sulfoaluminato de calcio	Cemento alternativo que consiste principalmente de ye'elimita, belita y ferrita. Para su fabricación se requiere un menor contenido de piedra caliza además de un menor consumo de combustible, por lo que se emite menor cantidad de CO <sub>2</sub> . También el clinker de sulfoaluminato de calcio es más fácil de moler que el clinker del cemento Portland de manera que se requiere un mínimo consumo energético.	[228]
Activados alcalinamente	Cementante de alta resistencia, durabilidad y bajo impacto ambiental, llegando a reducir	[229]

	hasta un 80% de las emisiones de CO <sub>2</sub> . Se forma mezclando un polvo de aluminosilicatos sólidos, como la ceniza volante, escorias de alto horno o metacaolín, con una solución acuosa activada alcalinamente.	
Oxicloruro de magnesio	Cementos de baja emisión de carbono. Se forma mediante la mezcla del óxido de magnesio con una solución acuosa de cloruro de magnesio. Requiere una menor cantidad de materia prima para su elaboración y presenta propiedades mecánicas superiores al cemento Portland. Es considerado más amigable con el medioambiente.	[230]

De entre estos cementantes alternativos se destaca el cemento de oxicloruro de Magnesio, debido a sus beneficios ambientales ya que requiere un menor número de materias primas para su elaboración, produce menos cantidad de CO<sub>2</sub> en comparación con el cemento Portland, puede emplear minerales naturales ricos en magnesio (ej., dolomita), los cuales son abundantes y asequibles en México [86] y presenta una alta capacidad de incorporar una amplia variedad de materiales de relleno y residuos industriales sin que sus propiedades mecánicas se vean afectadas significativamente. También presenta varias ventajas sobre el cemento tradicional, por ejemplo una mayor resistencia a la compresión, mejor conductividad térmica, una baja alcalinidad y una mayor resistencia al fuego y a la abrasión por sustancias químicas, etc. [26]. Desde su invención, hace más de 150 años, se han publicado numerosos artículos y patentes por lo que se ha vuelto un prospecto en el sector académico e industrial [25, 231]. No obstante, su aplicación de manera masiva no ha sido implementada hasta el momento por su baja estabilidad en ambientes húmedos, como se discutirá en las siguientes secciones.

### 1.3 Cemento de oxicloruro de Magnesio (MOC)

El cemento de oxicloruro de Magnesio (conocido como MOC, por sus siglas en inglés, o Sorel), es un tipo de cementante alternativo descubierto por el francés Stanislas Sorel en 1867, poco después del cemento Portland [232]. Se forma por la reacción del óxido de magnesio (MgO) con una solución acuosa de cloruro de Magnesio (MgCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O) bajo ciertas proporciones molares dentro de su sistema ternario MgO-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (Figura 9).



Figura 9 – Diagrama ternario MgO-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O para la elaboración del cemento MOC, a temperatura ambiente (25 ± 3°C). Las fases 5 y 3 sólo se dan dentro de los círculos marcados. Imagen modificada de Jin (2020).

# 1.3.1 Fases minerales presentes en el MOC: composición, formación y morfología

De forma general y dependiendo de su estabilidad, el cambio en las proporciones de sus tres componentes (MgO, MgCl<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O) conlleva a la formación de las siguientes fases minerales dentro del sistema MOC (ecuaciones 9 y 10):

$$3MgO + MgCl_2 + 11H_2O \rightarrow 3MgO(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O \tag{9}$$

Fase 5:

$$5MgO + MgCl_2 + 13H_2O \rightarrow 5MgO(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$$
(10)

Ambas fases son estables a temperatura ambiente y exhiben morfologías tipo "aguja" bajo el microscopio electrónico de barrido. Diversos estudios han reportado que las propiedades mecánicas del MOC están estrechamente asociadas con el desarrollo de la microestructura tipo aguja de dichas fases [231, 233-236]. Se ha postulado que el incremento de la resistencia a la compresión es atribuida principalmente al crecimiento interconectado y a la unión mecánica de los cristales en forma de aguja de las fases 5 y 3, lo que da lugar a una microestructura densa de baja porosidad en el MOC [237]. El diámetro de los cristales de ambas fases ronda en el intervalo de ~40-60 nm [238]; sin embargo, Chau y colaboradores reportaron que los cristales de la fase 3 presentaban un tamaño más pequeño y un espaciado más grande, mientras que los cristales de la fase 5 resultaron más homogéneos con morfologías más largas y agrupadas con formas de aguja más definidas, lo que otorgó mejores propiedades mecánicas al MOC [239]. Por este motivo, muchos de los diseños de mezcla del MOC suelen estar enfocados en lograr el máximo contenido de la fase 5 en el cementante, lo que en teoría se debería obtener mediante una relación molar de sus tres componentes MgO/MgCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O igual a 5:1:13 (ecuación 10). Sin embargo, en la práctica esto es difícil de lograr con un MgO, incluso de grado analítico, debido a que su reactividad y pureza pueden ser muy variables entre marcas y lugar de origen, por lo que no hay un consenso en la literatura sobre cual proporción inicial se debería utilizar en un diseño óptimo del MOC [26].

# 1.3.2 Importancia del control de calidad del MgO utilizado para la fabricación del MOC

Varios estudios consideran que el control de calidad del polvo de MgO es uno de los temas más desafiante en términos de diseño de mezcla y garantía de los productos MOC [234, 240-242]. El MgO de grado analítico se usa comúnmente en la práctica para la fabricación del MOC ya que es capaz de ser rápidamente disuelto por el cloruro de magnesio en estado acuoso, formando un gel que cristaliza en las fases antes mencionadas. Hay tres factores principales que determinan la calidad del MgO: la homogeneidad, pureza y reactividad [243]. Una buena homogeneidad significa que la disolución de los polvos del MgO tiene lugar al mismo tiempo, lo que garantiza que no permanezca reactivo remanente. Con respecto a la pureza, solo el contenido de MgO es relevante para el MOC por lo que se debe intentar excluir o al mínimo reducir cualquier tipo de impureza. Por ejemplo, un exceso de contenido de CaO (el compuesto más común encontrado en el polvo del MgO) podría ser perjudicial para el MOC, por lo que se ha recomendado un valor inferior que el 2% de este compuesto para no perjudicar [26]. Por último, la reactividad determina la velocidad de disolución del MgO, por lo que afecta directamente en la formación de las fases. Una reactividad alta podría aumentar la disolución del MgO, lo que conduciría a una mayor velocidad de reacción para formar las fases de hidratación y los tiempos de fraguado serían más cortos, formando cristales en forma de aguja más diminutos o en forma de gel [244]. Por el contrario, si la reactividad es baja, se necesitaría más tiempo para la disolución, tiempo en el cual el agua superficial podría perderse por evaporación, modificando la composición y conduciendo a una inestabilidad de las fases. En conclusión, es crítico elegir un reactivo de MgO adecuado para lograr el equilibrio entre la reacción química y la trabajabilidad de la mezcla.

### 1.3.3 Activación del MgO para ser usado como componente en la fabricación del MOC

El MgO es un compuesto inerte en condiciones normales, pero puede ser activado mediante un proceso conocido como calcinación. La calcinación implica

calentar el MgO a temperaturas elevadas, generalmente entre 800 y 1200°C, en un horno convencional bajo condiciones controladas. Este tratamiento provoca una reacción química que transforma el MgO en su forma activa, el cual posee propiedades diferentes a las del MgO inerte original [245]. Durante la calcinación, varios procesos contribuyen a la activación de este compuesto. Al calentar el MgO se provoca una pérdida de gases (CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> u otros compuestos volátiles), impurezas (nitratos, sulfatos o cloruros) o simplemente ocurre un proceso de deshidratación ( $H_2O$ ), lo que genera una estructura más porosa, incrementando la superficie específica y mejorando su actividad. La deshidratación, en particular, puede llegar a liberar sitios superficiales del MgO, permitiendo que más átomos de magnesio y oxígeno estén disponibles para interactuar con otros compuestos. Las altas temperaturas también inducen una reorganización de la estructura cristalina del MgO, creando defectos y vacancias en la red, así como una dilatación de la celda unidad, aumentando su actividad [246, 247]. A medida que la temperatura supera los 1300°C, las partículas de MgO aumentan de tamaño debido al proceso de sinterización y simultáneamente, se inicia la recristalización, que da lugar a una estructura más vítrea y compacta, reduciendo la porosidad y, por ende, disminuye la reactividad del MgO, volviéndolo inerte [247-250]. Frecuentemente, el MgO se clasifica según la temperatura de calcinación. En la bibliografía técnica, se reconoce como calcinado ligero (700-1000 °C), calcinado duro (1000-1300 °C) y calcinado a muerte (1300-2000 °C) [246]. El MgO de calcinado ligero (*light-burned MgO*) se emplea en la producción de cementos basados en MgO debido a que es el más reactivo y capaz de participar en reacciones químicas, como la formación de compuestos con agua, es decir, los procesos de hidratación. Estudios recientes han demostrado que el tiempo de fraguado y la resistencia del cemento MOC significativamente afectados por estas condiciones de calcinación. son Adicionalmente, se ha reportado que otros factores, como el tamaño de partícula del MgO, la presencia de impurezas o la velocidad de reacción, también influyen en la reactividad del MgO [251, 252].

Estos efectos fueron observados en el trabajo de Harper y colaboradores, quienes demostraron que el aumento de las temperaturas de calcinación y la presencia de diversas impurezas retrasaban el fraguado y los eventos exotérmicos en las pastas del cemento MOC [248] [253, 254]. Con base en estos estudios, se encontró que la temperatura de calcinación afecta la estructura cristalina del MgO, lo que a su vez modifica su área superficial y, por ende, su demanda de agua. Una mayor área superficial del MgO calcinado requiere una mayor cantidad de agua para el proceso de hidratación, lo que influye en la fuerza iónica de la solución de MgCl<sub>2</sub> utilizada para formar el ligante con el MgO. Esta relación es crucial para la formación de las fases cristalinas deseadas en el cemento MOC. En general, los cementos producidos con MgO calcinado a temperaturas entre 800 y 1000°C mostraron una resistencia a la compresión 10 veces mayor, que aquellos calcinados a temperaturas inferiores a los 800°C [246]. Este aumento significativo en la resistencia se atribuyó a la mayor reactividad del MgO calcinado a temperaturas óptimas, lo que promovió la formación de las fases cristalinas deseadas, como la fase 5, que es esencial para las propiedades mecánicas superiores del cemento MOC.

## 1.3.4 Cambios en la relación molar MgO/H<sub>2</sub>O y su efecto en el rendimiento mecánico del MOC

Cuando se habla sobre la proporción entre los tres componentes principales que conforman la materia prima del MOC se refiere principalmente a la relación molar entre el MgO activo con el MgCl<sub>2</sub> y el H<sub>2</sub>O, determinada a través de la combinación y años de experiencia y práctica en su producción y su fórmula teórica [231]. Por ejemplo, la fase 5 del cemento se genera principalmente en condiciones de mayor concentración MgO y baja MgCl<sub>2</sub>, mientras que la fase 3 se forma generalmente a bajas concentraciones de MgO y alta MgCl<sub>2</sub> [241]. Esta variación en la composición de fases tiene un impacto directo en las propiedades mecánicas y químicas del cemento, lo que significa que la modificación de las condiciones de fabricación permite optimizar las propiedades del cemento para aplicaciones específicas. Por ejemplo, Ye y colaboradores encontraron que cuando la relación molar de MgO/H<sub>2</sub>O superaba 5:15, la fase 3 desaparecía y daba lugar a la predominancia de la fase 5 con morfología tipo aguja [242]. Este resultado sugirió que el ajuste de la concentración de MgO en la solución podría controlar tanto la microestructura como la fase cristalina

del cemento MOC, afectando así la resistencia a la compresión del producto. Además, Zhou y colaboradores predijeron la composición de las fases del cemento MOC mediante un modelo termodinámico y concluyeron que cuando la relación molar de MgO/H<sub>2</sub>O estaba entre 5:11 y 5:17, el cemento MOC presentaba una excelente resistencia mecánica y abrasiva debido a una mayor abundancia de la fase 5 [255].

En la práctica, no existe aún una guía clara ni un consenso generalizado sobre cuál es la proporción óptima de materias primas para la elaboración del MOC. Esta situación se debe, en gran medida, a la falta de un control homogéneo en la calidad del MgO reactivo empleado en su fabricación, así como a la ausencia de una metodología estandarizada para la obtención del MgO a partir de sus fuentes naturales [231, 246]. Durante el proceso de producción, no todo el MgO puede reaccionar completamente, por lo que algunos autores han recomendado que la relación molar de MgO/MgCl<sub>2</sub> sea ligeramente superior a 5:1 para asegurar una reacción adecuada [241]. Se ha llegado a reportar incluso que, cuando esta relación se encuentra entre 7:1 y 9:1, se obtenido la mayor resistencia en los productos finales, lo que sugiere una proporción óptima para la producción industrial a gran escala [256]. Sin embargo, es importante destacar que estos valores no deben considerarse como absolutos, ya que pueden variar en función del tipo específico de MgO reactivo empleado. En este sentido, se recomienda realizar ajustes en la proporción de las materias primas en base al MgO reactivo utilizado, buscando siempre emplear la menor cantidad posible con el fin de optimizar tanto los costos económicos como el impacto ambiental de la producción.

Aunque menos estudiada, la concentración de MgCl<sub>2</sub> también juega un papel crucial en la determinación de las fases cristalinas formadas en el cemento MOC. Por ejemplo, un estudio determinó que una concentración teórica del 28.9% del peso total del MOC en solución de MgCl<sub>2</sub> podría reportarse como ideal para la formación exclusiva de la fase 5 [257]. Mientras que, concentraciones superiores a este valor favorecieron la formación de la fase 3 y, concentraciones inferiores la formación de Mg(OH)<sub>2</sub>. Además, una mayor concentración de la solución de MgCl<sub>2</sub> incrementó la viscosidad de la mezcla del cemento no endurecido, lo que puede impedir una hidratación completa del MgO y en una reducción de la resistencia mecánica. Por lo tanto, la concentración de MgCl<sub>2</sub> también debe ser cuidadosamente controlada para equilibrar la formación de la fase 5 y la presencia de Mg(OH)<sub>2</sub>, optimizando así las propiedades mecánicas y la trabajabilidad del cemento MOC.

En conclusión, comprender y controlar la relación molar de las materias primas es esencial para producir un cemento MOC de alta calidad con propiedades mecánicas sobresalientes. Esta optimización muchas veces debe priorizarse para desarrollar materiales de construcción avanzados basados en cemento MOC que satisfagan las demandas de la industria moderna.

#### 1.3.5 Propiedades químicas, físicas y mecánicas del MOC

El MOC es un material cementante versátil no hidráulico, el cual presenta ciertas propiedades específicas que se consideran superiores a los materiales de construcción tradicionales, por ejemplo, el CPO. En la Figura 10 se resumen las propiedades más importantes del MOC. En general, presenta una alta resistencia a la compresión (>70 MPa después de 7 días de curado) y a la flexión (>10 MPa) [235], mientras que el módulo elástico puede llegar a alcanzar > 80 GPa [258, 259]. Este cemento presenta una baja densidad específica (1600~1800 kg/m<sup>3</sup>), lo que lo vuelve un material relativamente más ligero, pero con ciertos aditivos o agentes espumantes, su densidad puede bajar aún más [260]. Entre sus virtudes también destaca el de tener una excelente resistencia a la corrosión [25], una elevada resistencia al fuego y a la abrasión [256], además de una baja conductividad térmica [261]. Es menos alcalino (pH~10) que el CPO, lo que lo hace apropiado para el uso con fibras de vidrio y puede prevenir el proceso de envejecimiento al ser rellenado o agregado con cauchos de llanta, resina sintética y partículas de madera [238]. Otra de las ventajas importantes está en su buena capacidad de cementación y adaptación a una gran variedad de materiales orgánicos e inorgánicos [262], incluyendo diferentes tipos de aditivos comerciales y de materiales reciclados que provienen de procesos industriales (ej. ceniza volante, escoria de alto horno, etc.) [263]. De igual modo, al presentar una apariencia atractiva tipo mármol es empleado en muchas ocasiones como elemento

#### UANL

decorativo. Todas estas características lo hacen un material cementante inorgánico altamente atractivo, con alta versatilidad y funcionalidad, aplicable a una gran cantidad de elementos dentro de la industria de la construcción como es: material de piso, sistema de protección antincendios, decoraciones, pavimento industrial, recubrimiento de interiores, estucos exteriores, aislamiento de pared, muros, entre otros [25].



Figura 10 – Propiedades destacadas del MOC.

#### 1.3.6 Beneficios ambientales en la fabricación del MOC

El cemento MOC ha recibido interés por parte de la comunidad científica internacional en años recientes debido al incremento en la conciencia colectiva por la protección al ambiente [264, 265]. Y es que este material es considerado por varios como un aglomerante altamente sustentable [235] y amigable con el medio ambiente [235, 262, 266, 267]. A pesar de que las investigaciones enfocadas en los estudios de impacto ambiental durante la preparación del MOC han sido escasas [262], se considera que se cuenta con la suficiente información para considerar a este cemento como un elemento más ecológico, en comparación con el CPO [258]. En efecto, a este

cementante se le considera un material más ecológico debido a su baja temperatura de calcinación (~700°C), por lo que requiere un menor consumo energético, a la baja cantidad de materia prima para su fabricación requiriendo apenas sólo tres componentes, y a su alta capacidad de absorber el dióxido de Carbono [258, 268]. Esta última habilidad de capturar-absorber-almacenar el CO<sub>2</sub> atmosférico lo realiza mediante un proceso denominado como carbonatación, donde las fases minerales estables a temperatura ambiente reaccionan con el dióxido de Carbono para formar clorartinita, un mineral carbonatado con fórmulas químicas de Mg<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)Cl(OH):2H<sub>2</sub>O al modificarse de la fase 3 y Mg<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)Cl(OH)·3H<sub>2</sub>O al modificarse de la fase 5. Teóricamente, 331 g de CO<sub>2</sub> se absorben en el MOC con la fase 5; mientras que la fase 3 promueve la captura de 211 g [268]. Cabe destacar que, la carbonatación se considera un proceso perjudicial para la obra ya construida con cementantes tradicionales, porque puede llegar a producir agrietamiento y fisuramiento con el tiempo [269]. Sin embargo, en el cemento MOC se ha concluido que estas nuevas fases carbonatadas dentro del sistema no modifican sustancialmente sus propiedades mecánicas y en casos excepcionales, ligeras mejoras en la resistencia y durabilidad [268, 270]. Esto último debido a que se ha encontrado que una capa superficial del producto de carbonatación puede llegar a proteger el cemento MOC subyacente de un posible ataque de la humedad, mejorando su estabilidad [271]. Por estos motivos, las infraestructuras basadas en cemento MOC pueden encontrar su uso en ambientes urbanos donde existen altas concentraciones de CO<sub>2</sub> en el ambiente.

El cemento de oxicloruro de Magnesio, al emitir una menor cantidad de CO<sub>2</sub> durante su manufactura y al absorber una porción de este durante su vida útil, puede contribuir a que la industria de la construcción sea más sustentable al reducir su huella del carbono en el ambiente en general. Sin olvidar que este cemento utiliza una menor cantidad de materia prima para su elaboración lo que propicia al mismo tiempo un menor impacto para los ecosistemas.

#### 1.3.7 Aplicaciones prácticas del MOC como elemento principal

Las aplicaciones del MOC han estado asociadas con sus características distintivas que la diferencian del CPO. La Figura 11 muestra de forma general la línea del tiempo de cómo han evolucionado las aplicaciones del MOC. De acuerdo con los registros, sus primeras aplicaciones en el ámbito comercial se limitaron a ser una simple imitación del mármol, junto con la fabricación y reparación de prótesis dentales debido a su aspecto de marfil [272] y a su alta resistencia a la abrasión [273-275]. Posteriormente, su uso se fue popularizando hasta ser utilizado en pisos, estucos, tableros y paneles que aprovechaban su característica estética, excelentes propiedades mecánicas y su alta resistencia al fuego [276-279].

No obstante, en las últimas décadas el MOC se ha vuelto menos popular como material para pisos debido a los problemas relacionados con su susceptibilidad a la humedad. Sin embargo, ha continuado el interés como paneles debido a su alta resistencia al fuego y baja conductividad térmica, lo que lo hacen un buen sustituto de las placas de yeso en interiores [280]. Estos paneles de oxicloruro de magnesio tienen muchas ventajas en comparación con los paneles tradicionales. Por ejemplo, son menos densos lo que facilita el manejo para los trabajadores de la construcción y reduce las cargas en los edificios. También no requiere equipo sofisticado o costoso para su corte y preparación, es más resistente a la abrasión y menos susceptible al crecimiento de moho que las placas tradicionales de yeso [24]. A menudo estos paneles se comercializan como productos "ecológicos" o de baja huella de carbono, debido al uso de MgO y las bajas temperaturas utilizadas en su producción [281]. Además, al tener menor alcalinidad en comparación con el CPO, este permite la incorporación de refuerzos de fibra de vidrio, por lo que varias patentes se han publicado explotando esta característica para elaborar paneles de cemento MOC reforzado [282-284].

Otras aplicación del MOC es como sellador para pozos petroleros o como aglutinantes para fortalecer, estabilizar y sellar formaciones geológicas [285-289] y las intrusiones de salmueras de depósitos en lagos salados [290]. También, el MOC se usado para la estabilización de depósitos de desechos nucleares alojados en minas de

sal [291], como el que se utilizó en el año 2010 en el depósito geológico Asse II en Alemania, donde las intrusiones salinas y la inestabilidad requirieron el uso de un cemento altamente tolerante a la sal [292]. También se ha utilizado como biomaterial ortopédico reabsorbible [293]. Recientemente, se está evaluando como aglutinante para construir un puesto de avanzada en el suelo lunar mediante tecnología de impresión 3D [294].

Al poseer China una de las mayores reservas de magnesita y tener una gran disponibilidad de cloruro de Magnesio en salmueras, la producción del MOC es relativamente más simple y barata en ese país, lo que lo ha convertido en uno de los principales productores de este material. Por este motivo, los productos MOC se han utilizado en ese país principalmente como: (a) material para construir embalajes para la madera, (b) productos de construcción combinados o reemplazando al yeso, (c) productos de instalaciones para aislamiento vial y señalización, (d) fabricación de graneros, chimeneas y pequeños muros de contención, (e) como aglutinante para el concreto dañado y, (f) para reparar soportes de revestimiento en la industria del carbón [295-298]. Debido al uso relativamente extendido del MOC en algunas industrias o regiones específicas en China, se han publicado varias especificaciones técnicas y normas industriales, aunque en su idioma original [299-302]. Además, también se han elaborado distintos estándares industriales con varios aditivos [303], aunque la mayoría de estos han sido para un producto específico, utilizando composiciones patentadas. Desafortunadamente, debido a la baja popularidad del MOC en el continente americano, no existe aún una norma o estándar oficial para su fabricación en estos países. Esto representa un desafío para los fabricantes y usuarios del MOC, ya que deben basarse en investigaciones independientes y en estándares internacionales que no tienen reconocimiento oficial en su jurisdicción. La ausencia de normas dificulta la estandarización de la calidad y el desempeño del producto, lo que podría limitar su aceptación y uso generalizado en la industria de la construcción. En este contexto, la creación de una norma permitiría asegurar la calidad, seguridad y desempeño de este material, facilitando su adopción en proyectos de construcción y promoviendo la innovación en el sector. Además, una regulación oficial proporcionaría confianza a los consumidores y ayudaría a posicionar a México como un líder en la implementación de nuevos materiales de construcción, beneficiando tanto a la industria como a la economía del país.



Figura 11 – Línea del tiempo que muestra cómo ha evolucionado de forma general las aplicaciones del MOC.

#### 1.3.8 Baja estabilidad del MOC frente a la humedad y su solución

Unas de las desventajas que inhibe la capacidad del cemento de oxicloruro de magnesio de ser utilizado de manera masiva es su baja resistencia a la humedad [258, 262, 266, 304, 305]. Este cemento, en particular, es fuertemente afectado por una exposición prolongada a la humedad natural del ambiente, particularmente cuando se encuentra a altas temperaturas (>100°C) [238]. El cemento MOC está categorizado como un aglomerante no hidráulico [25], con propiedades de permeabilidad y de baja resistencia a la humedad en estado endurecido. En presencia de agua, dentro de su sistema se da lugar a la formación, por reacciones químicas con las fases cristalinas 5

y 3, de minerales hidratados de brucita, que causan la disminución en la resistencia, durabilidad y calidad del material final [256, 304]. Este mecanismo ha sido estudiado ampliamente y se ha propuesto que las fases de hidratación se producen debido a la reacción química entre el MgO y el MgCl<sub>2</sub>, que en presencia de H<sub>2</sub>O forman iones de Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup> y OH<sup>-</sup> debido a la descomposición de las fases 5 y 3. Estos iones reaccionan con el agua para formar la brucita [Mg(OH)<sub>2</sub>] y una solución de cloruro de Magnesio (MgCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O) según las siguientes ecuaciones (ecuaciones 11 y 12) [24, 253, 305]:

Fase 3:  

$$4Mg^{2+} + 60H^{-} + 2Cl^{-} + 8H_2O \rightarrow 3Mg(OH)_2 + MgCl_2.8H_2O$$
 (11)

Fase 5  

$$6Mg^{2+} + 100H^{-} + 2Cl^{-} + 8H_2O \rightarrow 5Mg(OH)_2 + MgCl_2 \cdot 8H_2O$$
 (12)

Esta brucita tiene un menor rendimiento estructural, en comparación con las fases 5 y 3. Asimismo la solución de cloruro de Magnesio disuelto puede ocasionar daños estructurales en el cemento [306]. Tomando en cuenta este problema, se han intensificado los esfuerzos orientados a reducir o mitigar el problema de la resistencia al agua del MOC, cuya tendencia de los reportes se resumen en la Figura 12. Esto demuestra claramente el creciente interés por este tema de investigación, fundamental para las aplicaciones de la construcción [230]. Gracias a estos estudios, varios autores han propuesto diferentes métodos para mejorar la estabilidad a la humedad del MOC a través de dos enfoques principales: (1) mejorando la resistencia a la intrusión de agua y (2) preservando la estabilidad de los productos de hidratación del MOC [240, 305]. Ambos objetivos pueden lograrse mediante la incorporación de aditivos ya que, afortunadamente, este cementante tiene excelentes propiedades de unión con una amplia variedad de materiales orgánicos e inorgánicos. Los aditivos hasta ahora investigados son ácidos, fibras, metales, madera, plásticos, caucho, vidrio e incluso materiales de desecho industrial, comercial o urbano [307]. La mayoría de estos aditivos han sido efectivos para mejorar la estabilidad a la humedad del MOC, ya sea (i) cubriendo la estructura para asegurar su estabilidad, (ii) convirtiéndola en estructuras tipo gel con mayor estabilidad o (iii) llenando los microporos del MOC para reducir la intrusión de agua [308, 309].



Figura 12 – Número anual de artículos publicados sobre la resistencia a la humedad del MOC. Datos tomados de [230].

### 1.3.8.1 Efecto de la incorporación de ácidos orgánicos en la estabilidad del MOC

Existen varios tipos de ácidos orgánicos que se han utilizado para incrementar la estabilidad del MOC a la humedad, por ejemplo, el ácido fosfórico, el ácido cítrico, el ácido tartárico, el ácido hidroxiacetico, etc. Muchos de ellos han demostrado excelentes resultados en la prevención de la hidrólisis en el MOC. En la Tabla 6 se describen los trabajos que se han publicado hasta el momento sobre el uso de ácidos orgánicos para mejorar la resistencia a la humedad en el MOC.

Tabla 6 – Resumen de las investigaciones reportadas sobre el efecto de ácidos orgánicos en la estabilidad del MOC frente a la humedad.

Ácido orgánico	Descripción	Referencia
Fosfatos solubles	Se investigó la adición de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> :2H <sub>2</sub> O y NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> en el MOC para mejorar su resistencia a la humedad. Los resultados mostraron que agregar una pequeña cantidad de fosfatos solubles (0.5-1.0%wt.) aumentó significativamente los coeficientes de retención de resistencia a la humedad en los MOC endurecidos (superiores a 0.8). Al sumergir las pastas de MOC endurecidas con fosfatos solubles en agua, las fases 5 y 3 fueron estables, manteniendo la resistencia del MOC.	[306]

Ácido fosfórico	La adición de ácido fosfórico (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) en distintas concentración es (0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 M) al MOC favoreció la estabilidad de la fase 5 después de 24 h de inmersión en solución salina, demostrando una mejora significativa en la resistencia al agua y un retraso en el proceso de hidratación. Sin embargo, la incorporación del ácido fosfórico también redujo la resistencia a la compresión, de 66.4 MPa a 19.8 MPa en el MOC con 2M de ácido fosfórico. Por ello, los autores recomendaron una dosis baja de 0.5 M de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> para mantener la estabilidad y la resistencia mecánica del MOC.	[293]
Ácido cítrico	El ácido cítrico (AC, C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> ) promovió la formación de la fase 5 y previno la formación de Mg(OH) <sub>2</sub> . El análisis SEM reveló que, incluso en concentraciones bajas (1%wt.), el AC indujo una estructura más densa y compacta en la matriz del MOC, con cristales de fase 5 más delgados y perfectos. Esto se tradujo en un aumento significativo en la resistencia a la compresión (de 14.8 MPa a 71.7 MPa) y a la flexión (de 2.1 MPa a 5.3 MPa).	[310]
	En relación con las propiedades reológicas del MOC al añadir este reactivo, se encontró que, el límite elástico y la viscosidad plástica del material disminuyeron al aumentar la dosis de AC. La resistencia a la compresión también disminuyó con el aumento de la dosis del aditivo. Los autores sugieren que para estabilizar los productos de hidratación en la pasta del MOC se debe incorporar dosis adecuadas de ~ 0.5%wt. de AC.	[311]
Sulfato de hierro (II) y fosfato de potasio	El sulfato de hierro (FeSO <sub>4</sub> ) y fosfato de potasio (KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) beneficiaron la formación de la fase 5 en el MOC. Sin embargo, esta fase fue generada en forma de "gel", siendo los fosfatos más beneficiosos que los sulfatos, reduciendo la estabilidad térmica y la resistencia mecánica, pero mejorando la resistencia al agua al disminuir la proporción volumétrica de los diámetros de los poros en <0.1 $\mu$ m.	[312]
Ácido fosfórico y ácido tartárico	La adición de 1%wt. de ácido tartárico ( $C_4H_6O_6$ ) o $H_3PO_4$ mejoró la resistencia a la humedad, pero redujo la estabilidad térmica, la resistencia a la compresión y prolonga el tiempo de fraguado. Estos efectos fueron más pronunciados en las pastas de cemento MOC que solo contenían ácido fosfórico.	[313]
Ácido hidroxiacético	La adición de ácido hidroxiacético $(C_2H_4O_3)$ (1.6 a 2.5%wt.) tuvo un impacto insignificante en la resistencia a la compresión (solo un 8.6%), mejoró significativamente el coeficiente de ablandamiento (0.8), aumentando así la resistencia a la humedad. Esto se atribuyó a la formación de dos quelatos anillados de cinco miembros entre el ácido hidroxiacético y el Mg <sup>2+</sup> en la superficie de la fase 5, creando una capa protectora que previno su transformación en presencia de agua y ralentizó la nucleación de Mg(OH) <sub>2</sub> .	[314]

El ácido cítrico (AC) es un aditivo orgánico para mejorar el comportamiento reológico y para aumentar su resistencia a la humedad del MOC, al formar una membrana insoluble en la superficie de las partículas del cementante [315]. En presencia de agua, el AC disocia los compuestos químicos del cemento en iones positivos, dando lugar a la formación de compuestos inertes. Esto sucede en las primeras etapas de hidratación, donde las especies Mg<sup>2+</sup> y MgOH<sup>+</sup> se forman rápidamente en la superficie de las partículas [316], y a medida que los iones de citrato se van absorbiendo, se va formando una capa protectora de citrato de Magnesio de baja solubilidad sobre ésta [311]. Este recubrimiento propicia que exista una reducción significativa en la formación de brucita, que como se mencionó, es la causante del debilitamiento de las propiedades mecánicas del cemento MOC en ambientes húmedos [315]. Asimismo, varios estudios han demostrado que la incorporación del AC en el MOC propicia un mayor contenido de la fase 5, incluso con una morfología más homogénea con láminas de menor espesor [310], lo que favorece una mayor resistencia mecánica [310, 311, 316]. Por ejemplo, se reportó que la resistencia a la compresión del MOC después de 28 días de curado, aumentó de 14.8 a 71.7 MPa con 1 %wt. del aditivo [310]. También, se ha demostrado que la eficiencia del AC para incrementar la estabilidad del MOC depende directamente de la cantidad añadida, siendo la proporción más recomendada entre 0.5 a 2%wt. [315]. Un aumento cada vez mayor del aditivo daría como resultado una pérdida de resistencia a la compresión [315]. En comparación con otros aditivos (ej. el ácido fosfórico), el AC presenta un desempeño más eficiente para inhibir la hidratación del MgO, mejora la resistencia a la humedad, promueve la formación de la fase 5, previene la formación de Mg(OH)<sub>2</sub>, no produce nuevos productos de hidratación en el MOC, no se requiere una enorme cantidad, no deja residuos nocivos [316] y su precio es hasta tres veces más barato que otros, lo que lo convierte en un aditivo atractivo para estudiar.

## 1.3.8.2 Efecto de la incorporación de residuos industriales en la estabilidad del MOC

La capacidad del MOC de acoplarse a una gran variedad de tipos de rellenos y la necesidad de fabricar materiales de construcción cada vez más sustentables ha conllevado al estudio e investigación de diferentes residuos industriales que pueden ser utilizados como sustituto parcial de cemento. La mayoría de los desechos industriales ha presentado con resultados favorables en las propiedades mecánicas y en la estabilidad el MOC. En la Tabla 7, se describe los trabajos que se han publicado al respecto.

Tabla 7 - Resumen de reportes sobre la incorporación de residuos industriales para au	umentar
la estabilidad del MOC frente a la humedad.	

Desecho	Dosorinaión	Doforonaio
industrial	Descripcion	Kelefencia
Basura urbana	Se elaboraron baldosas de cemento MOC con basura urbana como relleno y una emulsión fosfática para mejorar sus propiedades. La basura urbana consistió en ~70% de material inorgánico (escombros de construcción) y ~30% de materia orgánica (desechos de papeles, hojas, cáscara de melón, bolsas de plásticos, etc.). Se observó una reducción en la resistencia a la compresión (>40%), pero una buena resistencia a la humedad atribuida a la formación de geles y productos hidratados que rellenaron los poros del material.	[317]
Cenizas de cáscara de arroz	Se desarrolló una loseta de cemento MOC con nanocenizas de cáscara de arroz (RHA) y un agente complejo para mejorar la resistencia al agua del material. Se observó que la adición de 15%wt. de RHA aumentó significativamente la resistencia al agua sin afectar la resistencia a la flexión, incrementando el coeficiente de ablandamiento de 0.29 a 0.78. La combinación de RHA con el agente complejo elevó aún más el coeficiente de ablandamiento a 0.97.	[318]
Microsílice y fibra de polipropileno	La adición de microsílice mejoró la resistencia a la compresión (17.5%) y redujo la absorción de agua, mientras que la fibra de polipropileno aumentó ambas propiedades. Sin embargo, concentraciones de 10%wt. de fibra de polipropileno redujo la resistencia a la compresión en un 40%.	[319]
Polvo de vidrio de sílice y cenizas de combustible pulverizadas	La combinación de ambos aditivos en el MOC mejoró la resistencia al agua debido a una mayor cantidad de gel de sílice y magnesio (gel M-S-H) amorfo que se formó por su incorporación. Este gel generó una red entrelazada densa dentro de la matriz del MOC que impidió la entrada de agua en el sistema.	[320]
Cenizas de lodos de aguas residuales incineradas (ISSA)	La incorporación de ISSA entre 10 y 30%wt. mejoró significativamente la resistencia a la humedad del material. Se propuso que las ISSA actúan como fuente de Al y Si solubles, reaccionando con MgO y MgCl <sub>2</sub> del MOC para formar un gel cementosos amorfo de tipo Mg-Cl-Al-Si-H.	[321]

	Este gel denso e insoluble protegió las fases 3 y 5 de la descomposición por la humedad.	
Residuos agrícolas y residuos de construcción	Se utilizó una combinación de residuos agrícolas (tallo de maíz y aserrín) y residuos de construcción (polvo de ladrillo de arcilla reciclado) en el cemento MOC. Los residuos agrícolas mejoraron la resistencia a la flexión, mientras que los residuos de construcción mejoraron la resistencia a la compresión y al agua, independientemente de la dosis utilizada.	[322]
Residuos de polipropileno expandido y arena de sílice	La adición de residuos de polipropileno expandido y arena de sílice en cemento MOC, logrando una mejora en el aislamiento térmico (~82%) a costa de una reducción en la resistencia mecánica (40%) y la trabajabilidad. A pesar de estas disminuciones, los autores consideraron que el material mantiene propiedades mecánicas adecuadas para aplicaciones de aislamiento térmico no estructural.	[323]
Partículas de polipropileno expandido	Se observó una mejora en las propiedades térmicas, mínima absorción de agua y baja permeabilidad al vapor de agua, indicando la efectividad del agente hidrofóbico como barrera contra la humedad para el MOC. El material presentó buena resistencia al agua y aceptable resistencia mecánica para aplicaciones no estructurales	[308]
Fibras de madera	Los tableros con mayor contenido de fibra de madera presentaron baja conductividad térmica, alta resistencia a la flexión, alta resistencia a la flexión residual tras exposición a altas temperaturas e inmersión en agua, y mejor efecto de reducción de ruido.	[324]
Ceniza volante	Uno de los materiales de relleno más estudiados en el cemento MOC. Diversos estudios se han llevado a cabo y la mayoría reporta que la resistencia a la compresión y flexión del MOC se mantiene sin cambios cuando la dosis de ceniza volante es baja (5%wt). También, se ha reportado que la ceniza volante puede repeler el agua en el MOC, principalmente al disminuir la cantidad de poros en la matriz, mejorando así la resistencia a la humedad y aumentando el coeficiente de ablandamiento, de 0.3 sin ceniza volante a 0.9 con ceniza volante.	[266, 325- 329]
Fibras de polietileno de ultra alto peso molecular	Elaboraron un mortero MOC reforzado con fibra de polietileno de ultra alto peso molecular. Se observaron resistencias a la compresión, flexión y tracción de 71.4 MPa, 25.2 MPa y 8.28 MPa, respectivamente, al primer día de curado, las cuales aumentaron con el tiempo (28 días). Sin embargo, estas resistencias disminuyeron gradualmente al exponer las muestras a inmersión en agua caliente (de 7 a 28 días) debido a la descomposición de las principales fases de hidratación del material (fases 5 y 3).	[236]
Almidón de maíz y poliacrilato de sodio	Se desarrolló un compuesto biomineralizado mediante un método simple y ecológico utilizando almidón de maíz y poliacrilato de sodio (PAAS). Este compuesto fue	[330]

	incorporado en el MOC, y se observó que el PAAS promovió el crecimiento y la alineación de los cristales de la fase 5, lo que resultó en una mejora del 21% en la resistencia a la compresión en comparación con el material de referencia. Además, se reportó una mejora en la resistencia a la humedad, con un aumento del coeficiente de ablandamiento de 0.48 a 0.81 en comparación con el MOC sin modificar.	
Desechos de neumáticos granulados y vidrio expandido	La incorporación de ambos aditivos aumentó la porosidad y redujo la densidad aparente del material, sin comprometer su resistencia mecánica y rigidez. Las partículas de caucho no absorbentes y los gránulos de vidrio repelieron la entrada de agua, lo que se tradujo en una baja permeabilidad a este elemento.	[331]
Partículas de lodos de río urbano solidificados (SURS)	La resistencia a la compresión y el coeficiente de retención de humedad de las muestras modificadas con SURS disminuyen con el tiempo de inmersión en agua (de 0 a 6 días). Los resultados sugirieron que el contenido de SURS afectó significativamente las propiedades del MOC. Los autores propusieron valores óptimos para el tratamiento de lodos en el MOC: relación molar MgO/MgCl <sub>2</sub> de 10, contenido de SURS del 10%wt. y tiempo de curado de 60 días.	[332]
Ceniza volante y arena de sílice	La ceniza volante redujo significativamente la porosidad del MOC en comparación con la arena de sílice, lo que limitó el transporte y almacenamiento del agua y mejoró la resistencia a la humedad.	[333]
Ceniza volante y metacaolín	Evaluaron la influencia de la ceniza volante con metacaolín en el cemento MOC. Observaron que la combinación de ambos aditivos no modificó la composición de las fases del MOC, pero sí generó una fase 5 más alargada y definida en concentraciones bajas. La combinación del 10%wt. de ambos aditivos produjo un MOC con fraguado rápido, alta resistencia mecánica y menor peso. Sin embargo, al superar este límite, la resistencia a la compresión disminuyó debido a alteraciones en la microestructura del material.	[263]
Ceniza volante, ácido fosfórico y nanosílices	La adición de los tres componentes aceleró el fraguado, aumentó la resistencia a la compresión y mejoró notablemente la resistencia a la humedad (1.5 veces la retención de fuerza en agua después de 28 días). Estos beneficios se atribuyeron a la hidratación secundaria de la fase 5, la formación de un gel amorfo de aluminosilicato y una microestructura interna más compacta, facilitados por la sinergia entre los aditivos.	[309]
Ceniza de paja de cebada calcinada (HBSA)	La adición de 5% de HBSA aumentó la resistencia a la compresión en un 26%, mientras que con un 10% de HBSA el incremento fue del 28%, en ambos casos en comparación con la muestra de referencia. Además, se encontró una menor distribución de diámetros de poro y un aumento del 6.8% en la resistencia al agua con un 10%wt. de HBSA. Los autores atribuyeron estos resultados positivos a la mayor generación	[334]

	de un gel M-S-H en el MOC, lo que a su vez generó una estructura más densa y compacta.	
Partículas de humo de sílice	El humo de sílice retardó el proceso de hidratación, lo que redujo la resistencia mecánica y modificó la cristalización de la fase 5. Por otro lado, la adición del compuesto híbrido mejoró la resistencia a la humedad gracias a la densificación de la microestructura y la formación de un gel Mg-Cl-Si-H que rellenó los poros. La muestra con mayor resistencia a la humedad (15% de humo de sílice y 15% de ceniza volante) conservó el 100% de la resistencia a la compresión tras 28 días de inmersión en agua y el 95% tras 56 días.	[335]
Escoria de alto horno granulada	La adición de escoria impactó significativamente la morfología y microestructura del MOC solidificado, generando principalmente fase 5 en forma de gel y un gel amorfo C-S-H. Estos geles rellenaron los poros y redujeron el volumen total de poros en la matriz del MOC. Si bien este proceso reduce la resistencia a la compresión debido al aumento de cristales amorfos, también mejora la durabilidad y estabilidad a largo plazo del material al fortalecer la microestructura densamente entrelazada.	[336]
Residuos de madera	Se ha propuesto analizar el potencial de los residuos de madera como material de relleno para el cemento MOC, destacando sus posibles beneficios ambientales. Sin embargo, hasta el momento no se han llevado a cabo estudios estructurales, mecánicos, térmicos, composicionales u otros sobre este material compuesto, por lo que aún no se dispone de información concreta al respecto.	[337] [338]

La ceniza volante (CV) es un aditivo común para mejorar la resistencia al agua y para asegurar otros beneficios al incorporarse al sistema cementante. Desde hace varios años se le ha considerado como uno de los materiales cementantes suplementarios más apremiantes por la industria del cemento en el nivel mundial [263, 339, 340]. Esto debido a que cumple con ciertos parámetros fisicoquímicos, como su composición química, propiedades puzolánicas, densidad relativa, reactividad alcalina, entre otros, que son capaces de desarrollar propiedades que mejoran el desempeño en términos de trabajabilidad, resistencia y durabilidad, además de generar beneficios económicos y ambientales [329, 341]. En lo económico, la CV tiene la capacidad de sustituir parcialmente la cantidad de cemento previsto, sin afectar negativamente el desarrollo de su resistencia mecánica e incluso mejorando algunas propiedades como la manejabilidad, durabilidad, resistencia y fuerza, si se mezcla en

proporción óptima [328]. Al emplear una porción menor del material original en la mezcla cementante su costo disminuye proporcionalmente [339]; y al ser más barata y de fácil obtención el valor total del producto terminado disminuye. En lo relativo al tema ambiental, el uso de la CV resulta beneficioso al reciclar un material considerado como residuo que se genera en las termoeléctricas y en las calderas industriales [263]. Además, al ser incorporadas en el MOC se requeriría calcinar una menor cantidad de material para la producción del cemento, lo que ocasionaría una reducción de energía y de emisiones de CO<sub>2</sub> [342]. Como aditivo, la CV favorece la formación de la fase 5, la cual es responsable de la alta resistencia del cemento MOC, por lo que mejora su durabilidad y fluidez [326, 327]. También, retarda el tiempo de fraguado, favorece una mayor estabilidad volumétrica y crea una mayor ligereza al material. Según Gong et al. (2021), su dosis óptima puede variar entre el 5 al 30%wt., siendo el 10 %wt. el que generalmente favorece mejores resultados, aunque este porcentaje puede variar dependiendo de la calidad y composición de la CV [263]. Una mayor proporción a la recomendada, disminuye la resistencia a la compresión (<15 MPa) y las otras propiedades, como la resistencia a la intemperie, a la corrosión y al fuego [339, 340].

Por su parte, la escoria de alto horno (EAH) es un subproducto industrial utilizado como aditivo para la elaboración de distintos tipos de cementos. Son originadas durante el proceso de producción de hierro a partir de minerales naturales o material reciclado para producir acero u otros compuestos ferrosos [343]. Su composición contiene una mezcla de aluminosilicatos de calcio, aunque puede variar según su origen, proceso siderúrgico aplicado y tipo de acero refundido [344]. Según diversas investigaciones, la incorporación de la EAH en la mezcla cementante puede otorgar ciertas propiedades y características superiores al cemento original, tales como una reducción del calor de hidratación, un refinamiento de la estructura porosa, una reducción de la permeabilidad a agentes externos, un incremento en la resistencia a ataques químicos, por sulfatos y al agua de mar, un mejoramiento de la trabajabilidad de la mezcla y, en ciertos casos, puede mejorar la resistencia a la compresión del acero reforzado [345-347]. También puede favorecer una mayor resistencia a la compresión en determinados niveles de reemplazo del cemento original [348, 349]. Estos efectos

benéficos están en función de distintos factores, entre los cuales se destacan la calidad de la escoria, el diseño adecuado de la mezcla, el tiempo de fraguado y el tipo de curado [350]. También, se ha documentado que su incorporación en la mezcla cementante puede provocar modificaciones en la naturaleza y características de los productos de hidratación del cemento, afectando la red cristalina del concreto, reduciendo el tamaño de grano de los cristales y disminuyendo tanto el número como el diámetro de los poros [351]. Como beneficio medioambiental, la EAH es considerada como un material sustentable al ser un material reciclado producto de un desecho industrial [343, 352] y su uso en el concreto es reconocido a nivel mundial con la certificación LEED (Leadership in Energy and Environmental Design), por lo que le otorga un valor agregado al material original [353]. Hasta el momento existe un solo reporte de este aditivo en el cemento MOC [336]. En dicho estudio encontraron que a pesar de que la escoria inducía una mejora en la estabilidad composicional a largo plazo en el MOC, producto de la generación de fases en forma de "gel", además de una disminución en la cantidad de poros y una densificación de la matriz, en las pruebas de secado-inmersión en agua en 6 ciclos durante 28 días reportaron una disminución en el coeficiente de retención a la resistencia a la humedad de hasta un 78%, causado por distintos factores que incluye la disolución de las fases hidratadas, la generación de microfisuras inducidas por el secado rápido y la humectación prolongada, y el aumento en el cambio volumétrico del MOC [336]. En ese trabajo se reportó una dosis de EAH de 20 y 40%wt., por lo que se considera que el exceso de este subproducto pudo provocar el descenso en la resistencia a la humedad, por lo que se ha estipulado que porcentajes bajos (<5%) de este residuo industrial podrían ser idóneos para la estabilidad del MOC [354].

#### 1.3.9 Fuentes minerales para la fabricación del cemento MOC

El cemento MOC utiliza tres elementos fundamentales que forman su sistema ternario MgO-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, siendo el más importante de ellos el MgO. Este compuesto no puede extraerse directamente de la naturaleza, dado que el mineral periclasa (MgO) es relativamente raro y su producto de hidratación, la brucita [Mg(OH)<sub>2</sub>], se encuentra solo en un número limitado de formaciones geológicas comercialmente viables [246].

En su lugar, el MgO se obtiene generalmente por dos métodos: (1) por vía seca a partir de la calcinación de depósitos de magnesita (MgCO<sub>3</sub>) extraídos, o (2) por vía húmeda a partir de soluciones de salmuera o agua de mar que contengan magnesio [231]. La mayor parte de la producción mundial de MgO se realiza mediante el primer método de calcinación debido a sus menores requerimientos energéticos en comparación con la producción por vía húmeda que supera los 1000 °C [246, 355]. Además, la vía húmeda presenta una mayor complejidad química, ya que implica la precipitación del MgO a partir de una solución rica en magnesio, un proceso que requiere condiciones específicas y tratamientos adicionales. En la ruta seca para la producción de MgO, el proceso comienza con la extracción del mineral de magnesita, que luego se somete a trituración, molienda y pulverizado para reducirlo a un tamaño adecuado para la calcinación. Este paso es crucial para asegurar una calcinación eficiente y homogénea. Posteriormente, la magnesita triturada se calienta en hornos a temperaturas que varían entre 700 y 1000°C, dependiendo de la calidad de la magnesita, transformando el MgCO<sub>3</sub> en MgO y liberando CO<sub>2</sub> en el proceso [244]. Al ser su material primario, la magnesita es el mineral más importante para obtener el MgO y, por ende, el más empleado para la elaboración del MOC [356].

La magnesita es un carbonato de magnesio perteneciente al grupo de minerales de la calcita, un subgrupo de carbonatos relacionados entre sí (isomorfos) que, por sus características intrínsecas, presentan propiedades físicas similares y pueden parcial a totalmente sustituirse unos a los otros [85, 356]. Al pertenecer a un mismo grupo, en general se encuentra asociada naturalmente con otros carbonatos como la calcita, aragonita y la dolomita, además de otros minerales como el cuarzo, brucita, serpentinita, entre otros [244, 356]. Al obtener el MgO por el método de calcinación, mediante la descomposición de la magnesita, se emite una gran cantidad de CO<sub>2</sub> a la atmósfera durante su proceso (1.1 kg CO<sub>2</sub>/kg MgO), lo que para algunos lo consideran un método poco favorable para el medio ambiente [357]. Además, la magnesita, aunque popular y demandada, es menos común que la calcita y la dolomita, lo que limita el número relativo de afloramientos disponibles para su explotación práctica [268]. La mayoría de los depósitos de magnesita y su producción se concentran en

China, lo que implica emisiones adicionales de CO<sub>2</sub> debido al transporte desde su lugar de origen hasta los destinos de envío [357]. A pesar de estas preocupaciones, Jankovsky y colaboradores argumentan que el cemento MOC preparado mediante el método seco de calcinación de la magnesita para la obtención del MgO aún puede considerarse más sostenible en comparación con el cemento Portland, dado que las emisiones de gases contaminantes son considerablemente bajas (hasta 40% menores) [268]. Además, estos investigadores proponen el empleo de materiales alternos ricos en magnesio, que sean más abundantes y de fácil extracción, para mejorar su sustentabilidad y costos. Entre ellos, y el más importante para el presente estudio, está la dolomita.

La dolomita es un mineral de carbonato doble de Calcio y Magnesio  $[CaMg(CO_3)_2]$  ubicuo en la corteza terrestre. Después de la calcita, es el segundo mineral carbonático más abundante del mundo [85]. Fue descrita por primera vez por el geólogo francés Déodat de Dolomieu, quien reportó la existencia de mineral en rocas de edificios de Roma y en las montañas de Tirol, región conocida actualmente como Le Dolomiti, en Italia. Este mineral es el constituyente mayoritario de las dolomías, de ahí su nombre, las cuales son rocas también ubicuas en la corteza terrestre y que han estado presente a lo largo de todo el registro geológico [85]. Se trata de un típico mineral sedimentario y diagenético, que ocasionalmente puede aparecer en rocas ígneas (p. ej. carbonatitas) [358] y en rocas metamórficas (p. ej. mármoles) [359]. Normalmente se presentan con formas masivas o como pequeñas geodas y debido a sus impurezas, mayoritariamente de hierro y manganeso, su color varía entre blanco, gris rosado, rojizo, negro, a amarillento, parduzco o verdusco, predominando el incoloro o blanco grisáceo en su estado más puro [85]. Presenta un aspecto vítreo aperlado y va de transparente a translúcido. Económicamente representa una gran importancia dado que muchos yacimientos de relevancia para la sociedad, las empresas y los gobiernos aparecen encajados en rocas dolomías. Por ejemplo, más del 50% de los yacimientos de gas y petróleo se encuentran situados en formaciones dolomíticas [360] y se han reportado considerables acumulaciones económicas de plomo y zinc en estas rocas [360, 361].

Este mineral se ha establecido por ser más ecológico en contraste con la magnesita durante el proceso de obtención del óxido de Magnesio necesario para la elaboración del MOC a través del método de calcinación en seco. Según algunos cálculos, aproximadamente 2.49 ton de dolomitas son requeridas para producir 1 ton de MOC, el cual crea como subproducto 1.38 ton de aragonita sintética (CaCO<sub>3</sub>), inocua para el medioambiente, y 0.58 ton de CO<sub>2</sub> que se dispersa en el aire [258]. Asimismo, la cantidad de dolomita requerida para producir el MOC puede reducirse adicionando algún tipo de relleno, por ejemplo, CV u otro material reciclado, propiciando a su vez una disminución de las emisiones del CO<sub>2</sub> al calcinar menor material dolomítico, un bajo desgaste en la naturaleza al extraer menor cantidad de este para su producción y disminuir también el costo total de la obra al mezclarlo con un material secundario sin que sus propiedades y estética sean afectadas sustancialmente. En México, se tiene la ventaja adicional de poseer yacimientos importantes de dolomita en Monclova y en Nueva Rosita, Coahuila [362].

La descomposición térmica de la dolomita a través del método de calcinación en seco ocurre en dos etapas: (1) la descomposición de la dolomita a sus compuestos simples de MgO, CaCO<sub>3</sub> y CO<sub>2</sub> a aproximadamente 700°C (Ecuación 13), y (2) la descomposición del compuesto CaCO<sub>3</sub> a dos subproductos: CaO y CO<sub>2</sub> a temperaturas >700°C (Ecuación 14) [363-365]. No obstante, las condiciones exactas de descomposición dependerán de las propiedades únicas de cada dolomita (p. ej., composición y dureza), de las condiciones de calcinación (p. ej., temperatura y tiempo) y de la presencia de impurezas (p. ej. SiO<sub>2</sub> y CaO), por lo que estas temperaturas no deben tomarse como valores absolutos.

$$CaMg(CO_3)_2 \rightarrow MgO + CO_2 + CaCO_3 \quad (<700^{\circ}C) \tag{13}$$

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \quad (> 700^{\circ}C) \tag{14}$$

Varios estudios han propuesto el uso de la dolomita calcinada como materia prima para producir cementos a base de MgO, incluyendo cementos de magnesia reactiva [366], cementos de oxisulfato de Magnesio [367], cemento de fosfato de Magnesio [368] y cementos de oxicloruro de Magnesio [258]. Sin embargo, el uso directo de dolomita calcinada para producir MOC se ha visto obstaculizado por la presencia de impurezas tales como CaCO<sub>3</sub> en procesos de baja temperatura (Ecuación 13), así como la presencia o el exceso de CaO en procesos de alta temperatura (Ecuación 14) [366]. Estas impurezas pueden causar un fraguado más rápido, cambios en la composición de las fases, reducción de las propiedades mecánicas e inestabilidad volumétrica en el MOC. Por lo tanto, es importante eliminar o excluir las impurezas de la dolomita antes de usarla para fabricar el MOC, ya que incluso un 2 %wt. de impurezas puede afectar la durabilidad y la calidad del producto [369].

Considerando lo anterior, el presente estudio propone un método novedoso, sencillo y económico para producir MgO recuperado de la dolomita calcinada para fabricar muestras MOC. El método, explicado de forma generalizada, consiste en mezclar la dolomita calcinada con D-(+)glucosa ( $C_6H_{12}O_6$ ) previamente disuelta en agua. Este proceso toma el CaCO<sub>3</sub> de la dolomita calcinada y lo convierte en gluconato de calcio ( $C_{12}H_{22}CaO_{14}$ ) en solución, dejando MgO sólido para su uso. Posteriormente, este MgO sólido se somete a un tratamiento térmico para reactivarlo y así poder usarlo para la fabricación del MOC.

#### 1.3.10 Antecedentes de la actividad fotocatalítica del MOC

Hasta el momento se han reportado seis estudios en la bibliografía sobre cementantes MOC con propiedades fotocatalíticas (Figura 13). Wang y colaboradores en el 2014 fabricaron un MOC poroso al cual le incorporaron  $TiO_2$  como semiconductor y evaluaron su actividad fotocatalítica mediante la remoción de acetona. En las pruebas fotocatalíticas encontraron que el MOC poroso era 3.8 veces más eficiente para degradar la molécula de acetona que el MOC de referencia bajo las mismas condiciones, y esto se lo atribuyeron a su estructura porosa, que propiciaba una mayor cantidad de sitios activos y una alta área superficial [370].

Wang y colaboradores (2016) también elaboraron un MOC poroso con TiO<sub>2</sub>, pero esta vez realizaron pruebas fotocatalíticas con tolueno como contaminante modelo, centrándose en analizar la influencia de la microestructura en el rendimiento fotocatalítico. En su investigación encontraron que después de 7 a 14 días de curado se obtuvo el mejor rendimiento al eliminar el 100% del contaminante en 80 min bajo irradiación UV. Este resultado fue atribuido a un mayor volumen de poros, una mayor área superficial y mayor capacidad de adsorción del contaminante, además de una mejor dispersión del TiO<sub>2</sub>, en comparación con la muestra con 21 días de curado la cual mostró una microestructura más compacta y, por ende, una fracción de volumen más pequeña de microporos [371].

Feng y colaboradores (2017) diseñaron un MOC fotocatalítico con TiO<sub>2</sub> y carbón activado (CA) como absorbente para purificar contaminantes en interiores. Este grupo obtuvo con ambos un compuesto de TiO<sub>2</sub>/CA, el cual lo incorporaron al material cementante y lo utilizaron para la degradación del tolueno en fase gas para medir su eficiencia fotocatalítica. El TiO<sub>2</sub>/CA se evaluó en 1, 4, 7, 10 y 14%wt. del MOC. De acuerdo con sus resultados, el material preparado degradó eficazmente el contaminante con una dosis óptima del 4%wt. del TiO<sub>2</sub>/CA. En este caso, también el contar con una mayor área superficial, se favoreció un mejor rendimiento para la remoción de contaminantes del aire; mientras que, un mayor contenido del fotocatalizador disminuyó sus propiedades mecánicas, presentando fracturamiento. A partir de estos resultados, los autores recomendaron una dosis baja de fotocatalizador, particularmente menor que el 5%wt. [372].

Dos años más tarde, Gao y colaboradores diseñaron un MOC fotocatalítico incorporando nanopartículas de Ag/AgBr para evaluar la degradación del formaldehído a temperatura ambiente y empleando luz solar y UV como fuente de activación. El fotocatalizador Ag/AgBr se roció en la superficie del MOC y promovió la degradación completa del formaldehído después de 80 minutos bajo irradiación visible. De acuerdo con los autores, las muestras que presentaron una relación molar de H<sub>2</sub>O/MgO>14 mostraron una mayor degradación del contaminante debido a un
mayor contenido de la fase 5 en el cemento MOC, las cuales exhibían estructuras tipo aguja que favorecieron la presencia de más sitios activos [373].

Por otro lado, Fang y colaboradores en el 2022 prepararon un material fotocatalítico a base de TiO<sub>2</sub> con SiO<sub>2</sub> modificado que posteriormente rociaron sobre la superficie del MOC (439 g/m<sup>2</sup>) para formar un material de revestimiento de pared funcional fotocatalítico, utilizando tolueno en fase gaseosa como contaminante modelo. El material fotocatalítico se modificó mediante el depósito de plata (Ag) para expandir el rango de respuesta espectral del material y para mejorar la eficiencia fotocatalítica. Los resultados mostraron que el TiO<sub>2</sub> y el SiO<sub>2</sub> formaron enlaces Ti-O-Si en la superficie del MOC, los cuales favorecieron la degradación del contaminante (73%) bajo luz UV. Para evaluar el rendimiento de la degradación fotocatalítica a largo plazo, a este material se le realizó una prueba cíclica de durabilidad, la cual demostró que después de 5 ciclos (15 h en total), este material mantenía una excelente estabilidad [374].

Por su parte, Zhu y colaboradores en el 2023 utilizaron el cemento de oxicloruro de magnesio con TiO<sub>2</sub> como fotocatalizador para preparar bloques MOC fotocatalíticos, a los cuales les agregaron proteína de origen vegetal como agente espumante para formar una estructura porosa y así aumentar la capacidad de adsorción del cemento para fotooxidar óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) del aire. Con base en los resultados, los autores encontraron que la eficiencia en la fotooxidación de los NO<sub>x</sub> aumentaba (del 18.5 al 72.2%) con el incremento en la porosidad de la muestra (del 5% al 54%, respectivamente), aunque esta fue disminuyendo conforme la porosidad seguía aumentaba (>60%). Los autores propusieron que, a medida que aumentaba la porosidad, se incrementaron los puntos de unión con las partículas de TiO<sub>2</sub>, lo que se aumentó la cantidad del fotocatalizador y además se adsorbían más moléculas del contaminante, lo que en conjunto mejoraba su eficiencia. Al seguir aumentando la porosidad, se incrementó la cantidad de espacios vacíos (orificios), por lo que disminuyo el área superficial efectiva, disminuyendo la eficiencia fotocatalítica [375].

En resumen, a pesar de los buenos resultados fotocatalíticos obtenidos en estudios previos, éstos presentan varios inconvenientes que son importantes en rescatar. En primer lugar, el uso de materiales de alto costo, como la plata y el carbón activado, los cuales limitan la viabilidad económica de los MOC fotocatalíticos para sus aplicaciones a mayor escala. Estos materiales no solo son caros, sino que al acoplarse al TiO<sub>2</sub> también implican procedimientos de síntesis y tratamiento que son complejos y difíciles de escalar industrialmente, lo que incrementa considerablemente el presupuesto requerido para su implementación masiva. Además, la mayoría de estos estudios se han centrado casi exclusivamente en la propiedad de descontaminación del aire, sin prestar ninguna atención a otras propiedades igualmente importantes como la autolimpieza y la actividad antimicrobiana. Además, de no evaluar el impacto de los fotocatalizadores en las propiedades intrínsecas del cementante y en su estabilidad en ambientes húmedos. Estas propiedades son esenciales para ampliar el intervalo de aplicaciones potenciales de los materiales fotocatalíticos y mejorar su funcionalidad en diferentes contextos. Por estos motivos, el presente estudio pretende ampliar el conocimiento sobre las propiedades fotocatalíticas del cemento MOC abordando la actividad de autolimpiante y antimicrobiana bajo condiciones a la intemperie. Asimismo, se buscó desarrollar y aportar soluciones tecnológicas factibles y de bajo costo, aprovechando minerales naturales abundantes y asequibles en el norte de México. Específicamente, se propone el uso de dolomita para la obtención de MgO y de ilmenita para obtener TiO<sub>2</sub> con trazas de Fe. Estas trazas de Hierro tienen el potencial de incrementar la capacidad del TiO<sub>2</sub> para absorber luz en el espectro visible, mejorando así la eficiencia fotocatalítica del material. Con esta aproximación, se espera no solo mejorar el rendimiento y las propiedades multifuncionales del MOC, sino también hacerlo de una manera económica y sostenible, facilitando su aplicación a gran escala.



Figura 13 – Línea del tiempo que muestra los antecedentes encontrados hasta la fecha sobre el cemento MOC fotocatalítico.

# 1.4 Justificación

La justificación de este proyecto de investigación radica en el desarrollo de un cemento alternativo más ecológico, denominado cemento de oxicloruro de magnesio (MOC), elaborado a partir de materiales naturales ubicuos en la región norte del país. Además, se propone el estudio de la incorporación de nanopartículas fotocatalíticas de TiO<sub>2</sub> para obtener un nuevo producto con características atractivas y propiedades fotocatalíticas, que represente una alternativa sustentable para la industria de la construcción y sea competitivo en el mercado nacional. Se evaluarán las propiedades fotocatalíticas de los prototipos de MOC fabricados, tanto en condiciones de laboratorio como en ambientes naturales. Se espera que los resultados de esta investigación permitan la aplicación de este nuevo material de construcción en la ejecución de obras, principalmente como alternativa para la fabricación de fachadas de cemento o revestimientos de edificios, así como paneles fotocatalíticos con capacidad de autolimpieza, actividad antimicrobiana y descontaminación del aire.

# 1.5 Hipótesis

Es posible obtener cementos fotocatalíticos ecoeficientes basados en MOC con propiedades mejoradas de autolimpieza, acción antimicrobiana y de resistencia a la humedad, mediante la incorporación de TiO<sub>2</sub> como agente activo y de aditivos ecológicos, como la ceniza volante y la escoria de alto horno, que contribuyan a la sustentabilidad y la calidad del material, posicionándolo como una solución innovadora para la construcción sostenible y eficiente en la remoción de contaminantes y microorganismos atmosféricos.

# 1.6 Objetivos

Diseñar y fabricar paneles fotoactivos ecoeficientes de cemento oxicloruro de magnesio con propiedad fotocatalíticas activados por energía solar y resistentes a condiciones naturales de intemperismo. Se estudiará el efecto de la incorporación de ceniza volante, escoria de alto horno y ácido cítrico en el rendimiento mecánico y

#### UANL

fotocatalítico de los prototipos MOC fabricados. Además, se evaluará la funcionalidad de los prototipos MOC bajo condiciones realistas en ambientes tanto naturales como artificiales. Por último, se promoverá su aplicación para la sociedad actual.

# **Objetivos específicos**

Para cumplir el objetivo propuesto se ha elaborado una lista de objetivos específicos a cumplir, los cuales se enlistan a continuación:

- I. Diseñar y fabricar muestras de cemento MOC fotocatalíticos, estudiando la relación de MgO/H<sub>2</sub>O, composición química, microestructuras y propiedades mecánicas en los laboratorios e instalaciones de la universidad y comprobar su funcionalidad mediante una caracterización integral.
- II. Emplear aditivos que provengan de desechos industriales y que funjan como material reciclado y de soporte al material con el fin de obtener un cemento más verde y que a su vez estos mitiguen el problema de la resistencia al agua.
- III. Recolección de minerales abundantes en la región norte de México que serán utilizados como materia prima para la elaboración del cementante (mineral dolomita) y para ser empleados como fotocatalizador (mineral ilmenita).
- IV. Evaluar mediante ensayos fotocatalíticos su eficiencia bajo luz solar natural y simulada y estudiar el tiempo de vida de los prototipos fabricados mediante ensayos de intemperismo acelerado.
- V. Determinar la proporción óptima entre cemento-fotocatalizador-aditivo para obtener las mejores condiciones que propicien la mayor resistencia mecánica y fotocatalítica.
- VI. Evaluar las propiedades mecánicas y la resistencia a la humedad de la muestra cementante obtenida.
- VII. Evaluar el desempeño comparativo de muestras de MOC fabricadas con MgO recuperado del mineral dolomita y aquellas elaboradas con MgO de grado analítico mediante una caracterización analítica integral.

# Capítulo 2

# Método experimental

En el presente capítulo se describe el método experimental utilizado, centrado en la elaboración del cemento sustentable MOC, su caracterización, la evaluación de la actividad fotocatalítica y los ensayos sobre su resistencia a la humedad. Este método se estructura en distintos pasos, desde los tipos de reactivo utilizados hasta el empleo de técnicas analíticas avanzadas, seguida de distintos tipos de ensayos aplicados en condiciones naturales, finalizando con las pruebas llevadas a cabo para la obtención de óxido de magnesio y dióxido de titanio a través de minerales naturales y abundantes presentes en la región norte de México.

### 2.1 Materiales y reactivos

Las muestras MOC se elaboraron empleando tres componentes principales: óxido de Magnesio (MgO), cloruro de Magnesio hexahidratado (MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) y agua destilada (H<sub>2</sub>O). Los cristales de cloruro de Magnesio hexahidratado, con una pureza del 99.9%, fueron adquiridos en Desarrollo de Especialidades Químicas S.A. de C.V. (DEQ, México). El agua destilada utilizada en los procedimientos experimentales provino de la empresa Laboratorios Monterrey S.A. de C.V. (LMC, México). Durante el desarrollo de este proyecto doctoral, se emplearon diversas marcas de óxido de Magnesio de grado analítico. Inicialmente, se utilizó el reactivo analítico proporcionado por DEQ, México, con una pureza del 98%. Posteriormente, se empleó

MgO de FAGALab<sup>®</sup> (FAG, EE. UU., 99% de pureza), Sigma-Aldrich<sup>®</sup> (Aldrich, EE. UU., 99.9% de pureza) y finalmente de Mallinckrodt Ard Inc® (MAR, Japón, 99% de pureza). Se utilizó polvo comercial de dióxido de Titanio con una pureza del 99.9% de la empresa JRFood<sup>®</sup> (JRF, EE. UU.) para ser utilizado como fotocatalizador. El ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) con una pureza de 99.5%, fue adquirido en DEQ, México. Las cenizas volantes se obtuvieron de la central termoeléctrica Carbón II en Nava, Coahuila, México; mientras que la escoria de alto horno fue proporcionada por Altos Hornos de México S.A.B. de C.V. (AHMSA) de Monclova, Coahuila, México. Para la obtención de MgO a partir de la dolomita, se utilizó D-(+)-glucosa de Aldrich (EE. UU.), con una pureza del 99.5%. En los experimentos para la obtención de TiO<sub>2</sub> a partir de ilmenita, se empleó ácido ortofosfórico ( $H_3PO_4$ ) e hidróxido de Amonio ( $NH_4OH$ ), ambos adquiridos en DEQ, México, con purezas del 98% y 28.2% respectivamente. En el contexto de las pruebas de autolimpieza, se emplearon cuatro colorantes distintos: (i) negro reactivo 5 ( $C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$ ) (Aldrich, 50 % de pureza, EE. UU.), (ii) azul de metileno (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>CIS·2H<sub>2</sub>O) (DEQ, 99.9 % de pureza, México), (iii) rodamina B (C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>CIN<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Aldrich, 95% de pureza, EE. UU.) y (iv) amarillo de metilo (C14H15N3) (HYCEL, 99% de pureza, México). En cuanto a las pruebas antimicrobianas, se utilizó una infusión cerebro corazón (BHI, por sus siglas en inglés) de la marca BD Bioxon<sup>®</sup> (BDB, México), además de un agar granulado de la misma marca. Ambas de la empresa Brecton, Dickinson and Company.

# 2.2 Preparación de las muestras MOC

La preparación de las distintas muestras MOC empleadas a lo largo de la presente investigación se llevó a cabo siguiendo un método sencillo, específico y de fácil reproducibilidad, que se muestra gráficamente en la Figura 14 y se describe a continuación. En primer lugar, se disolvió el cloruro de Magnesio hexahidratado en agua destilada utilizando un agitador magnético a velocidad media. A continuación, se agregó el AC a la solución con agitación continua hasta que se disolvió por completo. Posteriormente, la CV o la EAH pulverizadas se introdujeron en la solución y se mezclaron hasta constituir una solución homogénea. Realizado lo anterior, se añadieron nanopartículas de dióxido de Titanio a la suspensión y se mantuvo bajo agitación magnética para asegurar una amplia distribución del fotocatalizador en las muestras MOC. Finalmente, se integró el óxido de Magnesio en polvo y se mantuvo en agitación magnética hasta obtener una pasta de mezcla uniforme. La solución final se vertió en moldes de plástico circulares con dimensiones de 2.5 cm de diámetro por 3 mm de altura y se dejó para su proceso de curado durante 7 días a temperatura ambiente. Pasado el tiempo, las muestras MOC ya endurecidas se retiraron de los moldes para su análisis químico, pruebas fotocatalíticas y ensayos de estabilidad de la humedad.



Figura 14 - Metodología utilizada para la elaboración de las muestras MOC.

# 2.3 Caracterización de los materiales

La caracterización de los cementos MOC constituyó un componente esencial en la comprensión integral de sus propiedades y potenciales aplicaciones. Este proceso de análisis proporciona información detallada sobre la estructura, composición y comportamiento de los materiales bajo ciertas condiciones, permitiendo evaluar su idoneidad para diversos usos, especialmente en el ámbito de la construcción y otras áreas relacionadas. En este subcapítulo, se abordará a detalle el método, las condiciones de análisis y los equipos empleados en la caracterización de los MOC.

### 2.3.1 Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos-X (DRX) en polvo es una técnica para la caracterización estructural de los materiales, desempeñando un papel fundamental al proporcionar la composición cristalina de las muestras bajo estudio. El fundamento de la técnica DRX radica en la interacción de un haz de rayos X monocromático con la estructura cristalina del material. Este proceso induce la difracción de los rayos X, generando un patrón característico de interferencias que refleja la disposición espacial de los átomos en el cristal. La aplicación de la ley de Bragg en la interpretación de este patrón permite correlacionar las intensidades de difracción con los planos cristalográficos del material, lo que facilita la identificación y caracterización de las fases presentes.

En el contexto de la presente investigación, se emplea la técnica de DRX con el fin de identificar las fases minerales presentes en las muestras MOC elaboradas. Para este propósito, se utilizó un difractómetro de la marca PANalytical Empyrean, equipado con un detector Vantec de alta velocidad, que garantiza una adquisición rápida y precisa de los difractogramas. Las muestras, previamente preparadas y montadas sobre un portamuestra de silicio, se sometieron a mediciones en un intervalo angular de 10° a 70° a 2 $\theta$ , utilizando radiación de Cu K $\alpha$  (40 kV, 40 mA). Posteriormente, los datos obtenidos fueron analizados con el software *PANalytical X'Pert HighScore Plus 3.0*, utilizando la base de datos ICDD-PDF para la identificación de fases minerales. El análisis semicuantitativo se realizó calculando el área bajo la curva de cada reflexión de los difractogramas, de cada una de las fases obtenida, utilizando el software *Origin 8 Pro*® para ello y posteriormente aplicando la siguiente ecuación 15:

$$wt. (\%) = \frac{\text{El área bajo la curva de una fase}}{\text{La suma del área bajo la curva de todas las fases presentes}} * 100$$
(15)

Para determinar el tamaño de cristalito en las muestras se aplicó la ecuación (16) de Scherrer, que proporciona una estimación precisa basada en el ancho de las líneas de difracción.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{16}$$

Donde *D* es el tamaño de los cristales,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación de rayos X para CuK $\alpha$  ( $\lambda$ =0,15406 nm), *K* es la constante de Scherrer, la cual es un factor de forma adimensional que varía con la estructura cristalina desde un valor de 0.62 a 2.08 [376, 377], generalmente se usa K = 0,89 para partículas esféricas [377],  $\beta$  es el ancho total a la mitad del máximo de la línea de difracción (FWHM, por sus siglas en ingles) y  $\theta$  es el ángulo de difracción.

#### 2.3.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se considera una herramienta de vanguardia en la caracterización de materiales, ofreciendo una ventana única para explorar la composición y la estructura molecular de las muestras analizadas. Esta técnica se fundamenta en la detección y el análisis de las interacciones entre las moléculas y la radiación infrarroja, lo que permite identificar y caracterizar los diferentes grupos funcionales presentes en los materiales bajo estudio. El fundamento de esta técnica se basa en el principio de que las moléculas absorben la energía infrarroja en frecuencias específicas, produciendo vibraciones moleculares que son característicamente únicas para cada grupo funcional. Estas vibraciones, que involucran movimientos de átomos enlazados, generan espectros infrarrojos distintivos que pueden ser analizados para revelar información detallada sobre la composición química y la estructura molecular de las muestras. Dada su sensibilidad a la estructura molecular y su capacidad para identificar grupos funcionales específicos, el FTIR es una herramienta indispensable en una amplia gama de campos científicos y tecnológicos. En particular, en el ámbito de la ciencia de materiales, el FTIR se utiliza ampliamente para caracterizar polímeros, compuestos orgánicos e inorgánicos, así como materiales compuestos y nanoestructurados.

En el presente estudio, se empleó la técnica de FTIR para caracterizar los cementos MOC, con el fin de identificar los grupos funcionales que pueden estar presentes en estas muestras. Para cumplir este propósito, se empleó un espectrofotómetro Nicolet IS50 FTIR de la marca Thermo Electron Corporation, equipado con un accesorio ATR (Reflectancia Total Atenuada, por sus siglas en inglés). Esta configuración permite el análisis de muestras en forma de polvo, lo que resulta adecuado para la caracterización de los cementos MOC. Los análisis se corrieron en 16 barridos con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>, utilizando un intervalo de frecuencia de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup> y operando en porcentaje de transmitancia (%T).

#### 2.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una herramienta que permite explorar y analizar la morfología superficial de muestras con una resolución excepcional. Este método se basa en el barrido de la superficie de la muestra con un haz de electrones concentrado, lo que permite la obtención de imágenes en alta magnificación que revelan detalles morfológicos a escala microscópica. Al recorrer la muestra con el haz de electrones, se generan señales de retrodispersión y electrones secundarios, que son detectados y utilizados para reconstruir una imagen tridimensional de la superficie de la muestra. Esta técnica permite la observación de características como la forma y el tamaño de las partículas, la presencia de porosidades, así como la presencia de grietas o inclusiones. Asimismo, el detector de energía dispersiva (EDS) integrado en el equipo SEM proporciona información adicional sobre la composición química de los materiales analizados, así como un mapeo elemental para identificar la distribución de los elementos presentes en la muestra.

Debido a lo anterior, la técnica de SEM se empleó con el propósito de caracterizar la morfología superficial de los cementos MOC. El uso combinado de SEM y EDS permite una caracterización más completa de los MOC, ofreciendo una visualización de su morfología superficial, su composición química y la distribución de los elementos presentes en la muestra. Estos datos pueden llegar a ser fundamentales para comprender las propiedades estructurales y la calidad de los cementos, así como para optimizar su diseño y aplicación.

Para llevar a cabo estos análisis se utilizó un equipo JEOL Instruments modelo JSM-6490LV, equipado con un filamento de tungsteno y un detector de energía dispersiva (EDS) de la marca Oxford. Este dispositivo se mantuvo a una distancia de la muestra de 10 mm y realizó *spot sizes* de 40 µm, lo que permitió obtener imágenes de alta resolución y calidad. Para garantizar la conductividad eléctrica de las muestras durante el análisis, estas fueron colocadas sobre una cinta de carbono y recubiertas con una capa delgada de Oro/Paladio (Au/Pd) mediante erosión catódica (*sputtering*).

#### 2.3.4 Espectroscopía de luz UV-Visible (UV-Vis)

La espectroscopía de luz UV-Visible (UV-Vis) es una herramienta versátil en el análisis de materiales, permitiendo la exploración de sus propiedades ópticas mediante la absorción y reflectancia de la luz en una amplia gama de longitudes de onda, desde la región ultravioleta hasta la luz visible (de 200 a 800 mm). Esta técnica se basa en la interacción de la luz electromagnética con la materia, donde la muestra es irradiada con un haz de luz que abarca un espectro de longitudes de onda definido. A medida que esta luz incide sobre la superfície del material, parte de ella es absorbida y otra parte es reflejada. Para capturar y cuantificar la cantidad de luz absorbida y reflejada por la muestra en función de la longitud de onda, se emplea un dispositivo conocido como esfera integradora. Esta esfera recoge la luz dispersada desde la muestra en todas las direcciones, permitiendo una medición precisa de la absorción y reflectancia en un amplio rango espectral. El uso de la esfera integradora garantiza una recolección eficiente de la luz emitida desde la muestra, lo que resulta crucial para la obtención de datos fiables y reproducibles. Mediante el análisis cuidadoso de los espectros de absorción-reflectancia obtenidos, es posible identificar las regiones donde se producen cambios significativos en la absorción de la luz, lo que indica la presencia de bandas de absorción características del material. Estos datos se utilizan luego para determinar la energía de banda prohibida ( $E_g$ ), la cual es una medida de la energía necesaria para activar los materiales semiconductores. Esta energía está relacionada con la transición de electrones entre los niveles de energía de valencia y conducción en el material, y juega un papel crucial en su comportamiento óptico y electrónico. La determinación de la Eg es de gran importancia para comprender las propiedades fundamentales de los materiales semiconductores y su potencial aplicación en productos fotocatalíticos.

Para llevar a cabo la caracterización de los cementos MOC fotocatalíticos por espectroscopía UV-Vis, se utilizó un espectrofotómetro de alta precisión Agilent Technologies UV-VIS-NIR Cary 5000, equipado con una esfera de integración, del cual se obtuvieron los espectros de absorción-reflectancia. A partir de estos espectros, se ubicó la región en donde ocurre un cambio en la absorción de la muestra, en el cual se trazó una línea tangente al eje de las abscisas, se determinó la longitud de onda ( $\lambda$ ) de acuerdo con el punto de intersección en dicho eje, se realizó el cálculo sustituyendo el valor obtenido " $\lambda$ " en la ecuación 17 y así se determinó la energía de banda prohibida (Eg) de los materiales, según la siguiente ecuación (17):

$$E_g = 1239.8/\lambda \tag{17}$$

Donde  $E_g$  es la banda prohibida (eV) y  $\lambda$  es la longitud de onda (nm) del borde de absorción en el espectro.

#### 2.3.5 Fisisorción de nitrógeno (BET)

La técnica de fisisorción de nitrógeno, conocida como BET por sus siglas en inglés (Brunauer-Emmett-Teller), es una herramienta esencial que proporciona información detallada sobre la superficie específica, la porosidad y la estructura superficial de sólidos porosos y materiales nanométricos. Desarrollada por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett y Edward Teller en la década de 1930, esta técnica ha evolucionado para convertirse en una herramienta muy utilizada en una amplia gama de campos científicos y tecnológicos, desde la química de materiales hasta la ingeniería de superficies.

El método BET se basa en la teoría de la adsorción de gases en superficies sólidas, que postula que la adsorción de una molécula de gas en la superficie de un sólido ocurre en forma de monocapas sobre los sitios activos del material. La teoría establece una relación entre la cantidad de gas adsorbido y la presión del gas en equilibrio, lo que permite calcular el área superficial específica del material a partir de los datos experimentales de adsorción de gas. La técnica BET implica la construcción de isotermas de adsorción-desorción, que representan la cantidad de gas adsorbido en función de la presión a una temperatura constante. Las isotermas proporcionan información detallada sobre la capacidad de adsorción del material y la distribución del tamaño de poro. Mediante el análisis de estas isotermas y la aplicación del método BET, es posible determinar el área superficial específica del material con una alta precisión. La instrumentación utilizada para la técnica BET suele consistir en un analizador de área superficial que permite la medición precisa de la cantidad de gas adsorbido y desorbido en la muestra. Este analizador se caracteriza por su capacidad para controlar la presión y la temperatura durante el proceso de adsorción-desorción, así como por su sensibilidad para detectar cambios mínimos en la cantidad de gas adsorbido.

En el contexto de la presente investigación, se determinó el área superficial aplicando el método BET a partir de los datos de la isoterma de adsorción. Dichas

isotermas se construyeron punto por punto producto de la adsorción-desorción de una cantidad conocida del gas utilizado, en este caso N<sub>2</sub>, sobre la superficie del solido a la temperatura del nitrógeno líquido de 77 K (-196°C). Para llevar a cabo esta técnica se utilizó un analizador de área superficial modelo Nova 2000e de la marca Quantachrome Instruments. Las muestras fueron desgasificadas previamente mediante un tratamiento térmico de 150°C a vacío por 3 h e introducidas después en bulbos de vidrio de 12 mm para su medición. Posteriormente, se realizaron las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> sobre las muestras y llevaron a cabo los cálculos correspondientes.

#### 2.3.6 Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TGA/DTA)

El análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TGA/DTA) es una técnica fundamental que ofrece una visión detallada de los cambios físicos y químicos que experimentan las muestras en respuesta a la variación de temperatura. Esta técnica, ampliamente empleada en diversos campos científicos y tecnológicos, permite explorar procesos fundamentales como descomposición, oxidación, reducción y sublimación, entre otros, mediante la monitorización simultánea de la variación de masa y temperatura de una muestra bajo condiciones controladas de calentamiento. Generalmente son dos técnicas independientes que se suelen emplear juntas. Por un lado, el análisis termogravimétrico (TGA) se centra en la medida de la variación de masa de una muestra en función de la temperatura, mientras que el análisis térmico diferencial (DTA) mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia durante un proceso de calentamiento controlado. Al combinar estas dos técnicas, el TGA/DTA permite detectar los procesos exotérmicos (liberación de calor, solidificación, cristalización, etc.) o endotérmicos (absorción de calor, fusión, vaporización, etc.) que tienen lugar en la muestra, identificando la temperatura en la que ocurren estos cambios.

El análisis TGA/DTA implica la exposición de la muestra y el material de referencia a un programa de calentamiento controlado en una atmósfera inerte, como nitrógeno, o en una atmósfera estática, como aire ambiental. Durante el calentamiento,

se registra simultáneamente la variación de masa y temperatura de la muestra, lo que permite la generación de termogramas o curvas termogravimétricas que representan la pérdida o ganancia de masa en función de la temperatura. En el presente estudio, se utilizó un analizador térmico Linseis STA PT1600, ATG Instrumentation, teniendo como condiciones de operación una rampa de calentamiento de 10°C min<sup>-1</sup>, con una variación de temperatura de 25°C a 1000°C, en una atmosfera estática (aire ambiental).

#### 2.3.7 Fluorescencia de rayos X (FRX)

La técnica de fluorescencia de rayos X (FRX) es una técnica analítica que ofrece una perspectiva detallada sobre la composición elemental de diversas muestras. Esta técnica, basada en la interacción entre la radiación electromagnética de alta energía y la materia, permite la identificación y cuantificación de elementos presentes en una muestra con una alta sensibilidad y precisión. Su versatilidad y capacidad para analizar una amplia variedad de muestras con diferentes composiciones y tamaños la convierten en una herramienta indispensable en la investigación y el desarrollo de materiales. El principio fundamental de la FRX se basa en la interacción entre la radiación electromagnética de alta energía y la materia. Cuando una muestra es irradiada con rayos X, los átomos de los elementos presentes en la misma absorben esta radiación y son excitados a niveles de energía superiores. Posteriormente, los átomos excitados emiten esta energía en forma de radiación electromagnética de menor energía, conocida como fluorescencia de rayos X. La energía de los fotones de fluorescencia es característica de cada elemento, lo que permite identificar y cuantificar los elementos presentes en la muestra. La detección y análisis de la radiación de fluorescencia de rayos X se realiza mediante un espectrómetro que consta de un detector de energía dispuesto frente a la muestra irradiada. Este detector registra la energía y la intensidad de los fotones de fluorescencia emitidos por la muestra, lo que permite determinar la composición elemental con una alta sensibilidad y precisión. Además, esta técnica puede ser utilizada para analizar una amplia variedad de muestras, incluyendo sólidos, líquidos y materiales en polvo, lo que la convierte en una técnica versátil y adaptable a diferentes tipos de muestras y aplicaciones.

Para determinar la composición elemental de las muestras analizadas mediante esta técnica, se utilizó un espectrómetro Epsilon 3XL de la marca Panalytical. Se elaboraron pastillas compuestas por 1 g de la muestra, las cuales se comprimieron en una cápsula de Aluminio para su posterior análisis. Los datos se determinaron en porcentajes de óxidos y fueron utilizados para verificar la composición de las fases presentes en el material.

### 2.4 Evaluación de las propiedades mecánicas del MOC

En esta sección se aborda la metodología empleada para la evaluación de las propiedades mecánicas del cemento MOC, centrándose en dos aspectos clave: la resistencia a la compresión y la dureza superficial. Estas propiedades son fundamentales para comprender el comportamiento estructural y funcional de las distintas mezclas MOC elaboradas en el presente estudio. En general, la resistencia a la compresión proporciona información esencial sobre la capacidad del cemento MOC para soportar cargas aplicadas, mientras que la dureza superficial refleja su resistencia al desgaste y la abrasión. La combinación de estos ensayos mecánicos proporciona una comprensión integral del comportamiento mecánico del cemento MOC, contribuyendo al avance del conocimiento en el campo de los materiales de construcción y su aplicación en proyectos de ingeniería. A continuación, se describe cada uno de los métodos empleados en las muestras de cemento MOC.

#### 2.4.1 Pruebas de resistencia a la compresión

La resistencia a la compresión es una propiedad mecánica de vital importancia en la evaluación de materiales de construcción debido a su influencia directa en la capacidad de un material para resistir cargas aplicadas en condiciones de compresión. Esta propiedad es especialmente relevante en aplicaciones estructurales, donde los materiales deben mantener su integridad y estabilidad bajo cargas que tienden a comprimirlos. En la ingeniería civil y arquitectónica, la resistencia a la compresión es un factor determinante en la selección de materiales para la construcción de estructuras como columnas, muros, losas, placas, paneles, entre otros elementos. La prueba de resistencia a la compresión se basa en la aplicación controlada de fuerzas sobre muestras de materiales cementantes, con el objetivo de determinar la carga máxima que pueden soportar antes de que se produzca su fractura. En esta práctica, es común evaluar múltiples especímenes con diferentes composiciones para obtener valores de resistencia y, en última instancia, identificar la mezcla óptima en términos de resistencia mecánica. Con esta técnica se obtiene información sobre la capacidad de un material para resistir fuerzas de compresión y su comportamiento bajo condiciones de carga, lo que permite evaluar la idoneidad de un material para aplicaciones específicas en la construcción. El método de la prueba de resistencia a la compresión implica la preparación de especímenes de muestra con dimensiones definidas, seguida de la aplicación gradual de cargas sobre estos especímenes hasta que se produce su ruptura. Los resultados obtenidos de estos ensayos proporcionan datos cuantitativos sobre la capacidad de carga del material y su resistencia estructural. La aplicación de esta técnica no se limita únicamente a la evaluación de la resistencia de los materiales de construcción convencionales, sino que también se extiende a la caracterización de materiales compuestos, geotécnicos y cerámicos, entre otros. La resistencia a la compresión es, por lo tanto, un parámetro fundamental en el diseño y la ingeniería de estructuras, contribuyendo significativamente a la seguridad y durabilidad de las mismas.

Para las pruebas mecánicas de resistencia a la compresión, las muestras MOC se realizaron bajo el mismo método antes descrito. Sin embargo, la solución final se vertió en moldes cúbicos de 1x1x1 cm y se dejó para curar 7 días. Una vez obtenidas las muestras MOC cúbicas ya endurecidas se llevaron al laboratorio para su análisis. Para la prueba de resistencia a la compresión se empleó una máquina de prueba de compresión universal de la marca Shimadzu AGX-Plus, que garantiza la aplicación precisa y controlada de cargas. Los ensayos se realizaron bajo un régimen de carga de compresión con una velocidad constante de 1 mm/min siguiendo los procedimientos estandarizados definidos por la norma ASTM D695. Este enfoque metodológico asegura la reproducibilidad y la comparabilidad de los resultados obtenidos, proporcionando información confiable sobre la resistencia a la compresión de los cementos MOC evaluados.

# 2.4.2 Ensayos de Dureza superficial por nanoindentación

La nanoindentación consiste en aplicar sobre una superficie plana de la muestra de interés una carga normal por un indentador de geometría conocida, durante un determinado periodo de tiempo. Esta carga se incrementa gradualmente hasta llegar a un punto máximo programado y después desciende nuevamente hasta llegar a cero. Ambos procesos son monitoreados y registrados por el mismo indentador generando una curva de carga-descarga. El registro de estos parámetros se utiliza para determinar indirectamente el área de contacto y esta área es determinada por la medición de la profundidad de penetración del indentador en la superficie de la muestra más la forma geométrica del indentador ya conocida. Con esta información y de acuerdo con las formulaciones establecidas por Oliver y Pharr [378] es posible estimar la dureza superficial de la muestra. Para este trabajo, se usó el software WIN-HCU<sup>®</sup> integrado al equipo de cómputo del nanoindentador. La técnica por nanoindentación es útil para caracterizar materiales con estructuras heterogéneas o nanoestructuras, donde las técnicas convencionales de medición de dureza no son suficientemente sensibles. Además de proporcionar mediciones de dureza superficial, esta técnica también puede llegar a estudiar otros fenómenos mecánicos importantes, como la elasticidad, la plasticidad y la fractura a escalas muy pequeñas. Al proporcionar datos detallados sobre la dureza a escala nanométrica, esta técnica vanguardista permite a los investigadores y diseñadores optimizar la formulación y el procesamiento de los cementos para cumplir con los requisitos específicos de resistencia y durabilidad en diversas aplicaciones de construcción e ingeniería.

En el contexto de los cementos MOC, la nanoindentación ofrece una forma precisa de evaluar la resistencia superficial de estos materiales, lo que es crucial para comprender su rendimiento mecánico en aplicaciones prácticas. Debido a ello, los ensayos de dureza superficial de las muestras MOC se realizaron mediante la técnica por nanoindentación. Estas se llevaron a cabo utilizando un nanoindentador de la marca Fischerscope modelo HM20005. Los parámetros que se utilizaron en cada una de las muestras estudiadas fueron una carga de 50 mN, haciendo un análisis de cinco puntos por muestra para obtener un valor de dureza promedio y empleando un indentador *Vickers* con punta de diamante, de base cuadrada y forma piramidal.

# 2.5 Ensayos fotocatalíticos

La evaluación de la actividad fotocatalítica de los cementos MOC abarcó dos ensayos distintos: autolimpieza y antimicrobianos. En los ensayos de autolimpieza, se contaminaron las muestras con alguno de los colorantes modelo: azul de metileno (MB), rodamina B (RhB), negro reactivo 5 (RB5) y amarillo de metilo (MY), en concentraciones específicas, con el fin de evaluar su capacidad de remoción bajo la exposición a la luz solar natural o a una fuente artificial de luz visible. Por otro lado, la actividad antimicrobiana se evaluó mediante la técnica de difusión en agar, colocando discos del cementante MOC con propiedades fotocatalíticas en placas de agar inoculadas con una bacteria específica y midiendo la zona de inhibición (ZDI) alrededor de los discos en la que no se produjo crecimiento bacteriano, para ser reportadas en mm. A continuación, se detallará el método de cada ensayo para una comprensión completa de los procedimientos y los resultados obtenidos.

### 2.5.1 Ensayos para evaluar la eficiencia de autolimpieza

Para los ensayos en eficiencia autolimpiante, la superficie de las muestras MOC con propiedades fotocatalíticas fueron pulidas meticulosamente con el fin de eliminar impurezas externas, utilizando una máquina pulidora modelo UNIPOL-820 de MTI Corp., y usando papel abrasivo de carburo de Silicio de grano 200, 600 y 800. Posteriormente, se aplicaron uno de los tipos de contaminantes modelo sobre la superficie de los MOC fotocatalíticos para su evaluación. Tras esta etapa, las muestras coloreadas se sometieron a un período de oscuridad total durante 12 h. Transcurrido ese tiempo, se analizó la superficie de los cementos utilizando un espectrofotómetro UV para determinar la concentración de los contaminantes antes de iniciar los ensayos fotocatalíticos. A continuación, las muestras MOC coloreadas fueron expuestas a condiciones naturales y artificiales de intemperismo para su evaluación.

Para su exposición en condiciones naturales bajo luz solar natural, las muestras MOC contaminadas se colocaron en la terraza del Instituto de Ingeniería Civil (IIC), de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) (coordenadas: 25°43'58''N 100°18'24''W). La eficiencia en autolimpieza se registró a diferentes intervalos de tiempo: 0, 6, 12, 18 y 24 h. Cabe destacar que a un lado del Instituto se encuentra una de las principales avenidas del área metropolitana de Monterrey (Av. Universidad), por lo que la contaminación a través del parque vehicular estuvo presente. De igual forma, próxima al Instituto también se encuentra la planta de procesamiento de Ternium<sup>®</sup>, empresa siderúrgica, con lo que aseguramos que las muestras fueran expuestas a un ambiente altamente contaminante.

Por otro lado, para los ensayos en ambiente artificial bajo luz visible, las muestras MOC fueron introducidas a una cámara de intemperismo acelerado empleando la cámara de ensayos Q-Sun Xenon modelo Xe-3 y registrando el rendimiento fotocatalítico en diferentes ciclos (0, 1°, 2°, 3° y 4° ciclo). Para cada condición de ciclo, se siguió la norma ASTM G155-13 para materiales de construcción con pinturas y recubrimientos. Las condiciones del ciclo se muestran en la Tabla 8 y se diseñaron para emular las condiciones exteriores tanto de día como de noche, específicamente con el rocío que causa daños a los materiales de construcción. Un ciclo completo correspondió a 4,48 h dentro de la cámara de intemperismo, periodo en el que, una vez finalizado, se retiraban para evaluar su actividad fotocatalítica. La Figura 15 muestra un resumen de la metodología utilizada.



Figura 15 – Método usado para evaluar la eficiencia en autolimpieza de las muestras MOC con propiedades fotocatalíticas.

Ambos ensayos incluyeron análisis espectrofotométricos UV-Vis para monitorear la eficiencia autolimpiante de las muestras estudiadas, y los datos obtenidos fueron sometidos a un análisis estadístico para determinar la existencia de diferencias significativas en su rendimiento fotocatalítico en el *softwar*e Minitab19<sup>®</sup>. La eficiencia de la autolimpieza fotocatalítica para cada contaminante se calculó con la ecuación 18:

$$\% Eficiencia = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%$$
(18)

Donde  $C_0$  es la concentración inicial de colorante y C es la concentración del colorante después de la reacción fotocatalítica a diferentes tiempos. Las eficiencias fotocatalíticas se calcularon a partir de las concentraciones de RB5, MB, RhB o MY, que se determinaron por sus bandas características en 578 nm, 659 nm, 541 nm y 415 nm, respectivamente, identificados a partir de los espectros de absorción UV-Vis.

Etapa	Parámetro	Valor
	Irradiación (W/m <sup>2</sup> )	1.1
	Temperatura (°C)	63
Día	Temperatura del aire (°C)	43
	Humedad relativa (%)	35
	Tiempo (h)	3.48
	Temperatura del aire (°C)	43
Noche	Humedad relativa (%)	90
	Tiempo (h)	1

Tabla 8 - Ciclo dentro de la cámara de intemperismo acelerado utilizado	para l	as muest	tras
MOC fotocatalíticas.			

#### 2.5.2 Ensayos para evaluar la eficiencia antimicrobiana

La eficiencia antimicrobiana de las muestras MOC fotocatalíticas se evaluó siguiendo un método implementado en los laboratorios de la Facultad de Ciencias Biológicas (FCB) de la UANL (Figura 16). Inicialmente, las bacterias se cultivaron en infusión de BHI (*Brain Heart Infusion*) durante 16 h a 37 °C para asegurar su crecimiento óptimo. Luego, se midieron las densidades celulares en un lector de microplacas (Varioskan Lux, Thermo Fisher Scientific, EE. UU.) a una longitud de onda de 625 nm para estandarizar la concentración de las cepas bacterianas. Para preparar los inóculos necesarios para los ensayos, las células bacterianas se diluyeron en caldo BHI hasta alcanzar una concentración de  $3x10^8$  células/mL, siguiendo el estándar de McFarland. Posteriormente, se inoculó 0.1 mL de cada microorganismo en placas Petri estériles que contenían agar BHI, el cual se expandió en toda la superfície de la placa Petri a través de un hisopo de algodón, seguido de la colocación de los discos MOC fotocatalíticos sobre la superfície del agar. Las placas con las muestras se incubaron durante 24 h a 37 °C bajo luz visible artificial para permitir la

interacción entre los microorganismos y los discos MOC. Como controles, se emplearon discos de papel de filtro impregnados con amoxicilina (50 µL, 0.05 %) y solución salina estéril (50  $\mu$ L, 0.85 % NaCl) para representar los casos positivo y negativo, respectivamente. La evaluación de la actividad antimicrobiana se realizó midiendo los diámetros de las zonas de inhibición alrededor de los discos empleando una regla estandarizada, lo que proporciona una medida cuantitativa de la capacidad de los materiales para inhibir el crecimiento bacteriano. Dado que en cada caja Petri se colocaban tres muestras MOC del mismo tratamiento, las mediciones fueron sometidas a un análisis estadístico para identificar diferencias significativas. Para ello, se aplicó, en este caso, la prueba de Tukey con el fin de evaluar la eficiencia antimicrobiana de los materiales estudiados. En total, las muestras MOC fotocatalíticas se evaluaron frente a las bacterias gramnegativas Escherichia coli (E. coli) y Salmonella specie (Salmonella sp.) y las bacterias grampositivas Staphylococcus aureus (S. aureus) y Listeria monocytogenes (L. monocytogenes). Todas las bacterias fueron proporcionadas y controladas por el Laboratorio de Inmunología y Virología de la FCB.



Figura 16 – Método usado para evaluar la actividad antimicrobiana de las muestras MOC con propiedades fotocatalíticas.

## 2.6 Evaluación de la estabilidad a la humedad de los MOC

La evaluación de la estabilidad a la humedad en los cementos MOC es fundamental para garantizar su viabilidad y eficacia en aplicaciones constructivas. Este problema siempre ha supuesto uno de los principales desafíos que ha limitado su uso generalizado en la industria de la construcción. La exposición prolongada a la humedad provoca una degradación interna en el cemento MOC, lo que compromete su integridad estructural y reduce su durabilidad. Esto ha planteado la necesidad de desarrollar estrategias efectivas para mejorar su resistencia frente a la humedad, sin comprometer otras propiedades mecánicas clave del mismo material. En este contexto, se ha explorado el uso de aditivos para mitigar el efecto adverso de la humedad en los cementos MOC. Estos aditivos se integran para interactuar con la matriz del cemento y modificar sus propiedades superficiales y estructurales, lo que puede conducir a una mayor resistencia a la humedad y una mejor durabilidad a largo plazo.

En la presente investigación el método empleado para evaluar la resistencia a la humedad de los MOC se basó en la aplicación de condiciones ambientales controladas que simulan entornos húmedos y aceleran los procesos de deterioro. Estos ensayos permiten determinar la capacidad del material para resistir la humedad y mantener su integridad estructural bajo condiciones adversas. Para evaluar el efecto de los aditivos en las propiedades del MOC, se fabricaron muestras cementantes con diferentes combinaciones. Como aditivos se empleó el AC, un compuesto orgánico capaz de reducir el proceso de hidrólisis en el MOC a través de un recubrimiento en la superfície de los cristales con morfología tipo aguja de las fase 5 y 3 [310, 311]. También se utilizó la CV, y posteriormente la EAH, con el doble objetivo de promover la sostenibilidad del MOC, a la vez que rellenar los interespacios presentes en el cementante, dificultando así la entrada de humedad hacia el interior del material [327, 329]. La composición química de la CV y EAH obtenida mediante FRX se muestra en la Tabla 9.

Ceniza volante								
SiO <sub>2</sub> (%)	Na2O (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	K <sub>2</sub> O (%)	MgO (%)	TiO2 (%)	Ag <sub>2</sub> O (ppm)
69.4	14.3	8.3	3.1	2.3	0.8	0.6	0.3	2904
SrO (ppm)	MnO (ppm)	BaO (ppm)	Cl (ppm)	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ppm)	ZrO <sub>2</sub> (ppm)	SO <sub>3</sub> (ppm)	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)	ZnO (ppm)
1926	1785	1281	534	448	419	283	265	156
			Escoria	a de alto	o horno			
CaO (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	MgO (%)	SO3 (%)	TiO2 (%)	K2O (%)	MnO (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
39.9	34.5	10.5	7.5	2.6	1.6	1	0.7	0.6
Ag <sub>2</sub> O (%)	Cl (%)	SrO (ppm)	ZrO2 (ppm)	BaO (ppm)	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ppm)			
0.2	0.1	726	646	573	492			

Tabla 9 – Composición química obtenida a través de FRX de la ceniza volante y de la escoria de alto horno usada en el presente estudio.

Una vez fabricadas, se determinó la dureza superficial de cada muestra mediante la técnica de nanoindentación. Posteriormente, se utilizó una cámara de intemperismo acelerado Q-Sun Xenon modelo XE-3, siguiendo las directrices establecidas por la norma ISO 6270-1 (2017) para la determinación de la resistencia a la humedad en condensación continua. Durante un ciclo completo de 24 h, las muestras se sometieron a condiciones de alta humedad (~90%) y temperatura promedio de 38°C. Una vez finalizado el ciclo de exposición a la humedad, las muestras se extrajeron y se permitió que se secaran a temperatura ambiente durante 12 h. Por último, se volvió a evaluar la dureza superficial de las muestras MOC (Figura 17). La evaluación de la resistencia a la humedad se realizó mediante el cálculo del coeficiente de estabilidad a la humedad (CEH), que compara la dureza superficial inicial y final de las muestras después del ciclo de exposición a la humedad. Este coeficiente fue propuesto ya que proporciona una medida cuantitativa de la resistencia de las muestras MOC al deterioro inducido por la humedad. Dicho coeficiente se calculó mediante la ecuación 19:

UANL

$$CEH = \frac{Dureza \ superficial_{Final}}{Dureza \ superficial_{Inicial}}$$
(19)

donde la Dureza superficial<sub>Final</sub> es la medida de la dureza superficial obtenida después del ciclo completo de cada muestra expuesta a un ambiente húmedo artificial dentro la cámara de intemperismo acelerado, y la Dureza superficial<sub>Inicial</sub> representa a la medida de la dureza superficial previo a la exposición a la humedad dentro de la cámara de intemperismo acelerado.



Figura 17 – Método empleado para los ensayos de estabilidad a la humedad de las muestras MOC.

Se llevó a cabo un diseño de experimento factorial 3x2x3 para analizar el efecto de diferentes variables, como la relación molar de MgO/H<sub>2</sub>O (M/H = 5/13, 5/14 y 5/15), el porcentaje de ácido cítrico (AC = 0% y 3%) y la cantidad de ceniza volante (CV = 0%, 3% y 5%) en la estabilidad a la humedad de los cementos MOC. Este enfoque experimental permitió identificar las combinaciones óptimas de aditivos y relaciones molares para mejorar la resistencia a la humedad de los cementos MOC fotocatalíticos, proporcionando información valiosa para su aplicación en la práctica constructiva. La Tabla 10 muestra el resultado experimental obtenido de las combinaciones de los diversos aditivos y relaciones molares en los niveles especificados.

Marantera	Ácido Cítrico	Ceniza Volante	MgO/H <sub>2</sub> O
Muestra	(%)	(%)	(molar)
MOC-(0, 0, 5/13)	0	0	5/13
MOC-(0, 3, 5/13)	0	3	5/13
MOC-(0, 5, 5/13)	0	5	5/13
MOC-(1, 0, 5/13)	1	0	5/13
MOC-(1, 3, 5/13)	1	3	5/13
MOC-(1, 5, 5/13)	1	5	5/13
MOC-(0, 0, 5/14)	0	0	5/13
MOC-(0, 3, 5/14)	0	3	5/14
MOC-(0, 5, 5/14)	0	5	5/14
MOC-(1, 0, 5/14)	1	0	5/14
MOC-(1, 3, 5/14)	1	3	5/14
MOC-(1, 5, 5/14)	1	5	5/14
MOC-(0, 0, 5/15)	0	0	5/14
MOC-(0, 3, 5/15)	0	3	5/15
MOC-(0, 5, 5/15)	0	5	5/15
MOC-(1, 0, 5/15)	1	0	5/15
MOC-(1, 3, 5/15)	1	3	5/15
MOC-(1, 5, 5/15)	1	5	5/15

Tabla 10 – Diseño de experimento factorial 3x2x3 para los ensayos de estabilidad a la humedad.

# 2.7 Recuperación del MgO a partir del mineral dolomita

La separación de materiales a partir de minerales naturales es un proceso esencial en numerosas industrias, desde la química hasta la construcción, que busca obtener compuestos de alta pureza y calidad a partir de materias primas abundantes en la naturaleza. En este contexto, la extracción de MgO a partir de un mineral natural como la dolomita, respectivamente, representa un área de investigación y desarrollo de gran importancia. Se espera que, mediante un enfoque científico y experimentación práctica, se contribuya al avance del conocimiento en el campo de la extracción de materiales a partir de recursos naturales, con el objetivo de impulsar la innovación y la sostenibilidad en el sector industrial.

La obtención de MgO a partir de la dolomita [CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] implica la separación selectiva de los componentes que conforman la dolomita para obtener un óxido de magnesio puro, esencial para garantizar la calidad y eficacia de los cementos MOC. Se sabe que la calidad del MgO utilizado en la fabricación de estos cementos es un factor crítico que influye directamente en sus propiedades finales y su rendimiento en aplicaciones prácticas, por lo que diseñar e implementar una metodología adecuada para la obtención de este compuesto se vuelve un proceso clave en la producción de cementos MOC de alta calidad. Este proceso debe contemplar una serie de pasos claramente diseñados para separar selectivamente los componentes de la dolomita y obtener un MgO puro, de preferencia mayoritariamente libre de impurezas que puedan afectar negativamente a las propiedades del cemento final. Actualmente, la investigación y desarrollo en este campo se ha centrado en encontrar métodos cada vez más eficientes y sostenibles para la obtención de MgO, minimizando el impacto ambiental y los costos asociados. El uso de recursos naturales abundantes como la dolomita y la implementación de procesos innovadores y respetuosos con el medio ambiente se han vuelto áreas de interés clave en este sentido. En la Tabla 11, se muestra la composición química de la dolomita empleada en este estudio, obtenida a través de la técnica de FRX.

Dolomita									
CaO (%)	MgO (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Ag <sub>2</sub> O (%)	K2O (%)	TiO <sub>2</sub> (ppm)	SrO (ppm)
78.2	17.7	1.9	0.6	0.6	0.3	0.3	0.3	441	387

Tabla 11 – Composición química de la dolomita obtenida por FRX.

Con base en lo anterior, en la presente investigación se empleó un método sencillo, eficiente y ecológico para la obtención del MgO a partir de la dolomita, empleando glucosa como componente clave. El método empleado se basa en la calcinación de la dolomita pulverizada a temperaturas de 800-1000°C, lo que descompone los carbonatos, dejando como residuos sólidos el MgO y el CaCO<sub>3</sub>, mientras que el  $CO_2$  se escapa en forma de gas (Ecuación 20). Posteriormente, el residuo sólido se mezcla con glucosa (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>) previamente disuelta en agua y se deja en agitación magnética. Durante este proceso, el CaCO3 del residuo se convierte en gluconato de calcio ( $C_{12}H_{22}CaO_{14}$ ), el cual es soluble en el medio. Lo anterior promueve la formación de un precipitado sólido, rico en MgO (Ecuación 21), el cual se separa empleando una centrifugadora y se lava cuatro veces con agua destilada y baño de ultrasonido para eliminar las impurezas presentes y se separa mediante centrifugación. El precipitado se seca en un horno a 80°C por 12 h para eliminar cualquier residuo de humedad. Una vez seco se pasa a otro horno para su calcinación final (500-700°C por 2 h). Una vez finalizado este proceso, se pulveriza el residuo sólido en un mortero de ágata y de esta forma se obtiene el MgO en forma de polvo (Figura 18).

$$CaMg(CO_3)_2 = MgO \downarrow + CaCO_3 \downarrow + CO_2 \uparrow$$
(20)

$$MgO + 6CaCO_3 + 11C_6H_{12}O_6 = 6C_{12}H_{22}CaO_{14} + MgO\downarrow$$
(21)

En este proceso, el uso de la glucosa como reactivo ofrece una ruta eficiente y respetuosa con el medio ambiente para la separación de los componentes de la dolomita. Como subproducto se obtiene el gluconato de calcio, el cual es un compuesto químico con varios usos importantes en la medicina y en la industria. En la medicina se emplea para el tratamiento de la hipocalcemia, la cual es una condición en la que hay niveles bajos de calcio en la sangre; como restaurador electrolítico y como coadyuvante en reacciones alérgicas agudas. En la industria, como aditivo alimentario, para preservar la textura de las frutas y verduras enlatadas; como suplemento dietético, ya que ayuda a aumentar el contenido de calcio; y en la cosmética, en productos para el cuidado de la piel [379]. La obtención de MgO a partir de la dolomita mediante este método innovador y alternativo abre nuevas posibilidades para la aplicación de cementos MOC en una variedad de contextos constructivos. Además, la disponibilidad de MgO puro podría facilitar la fabricación de cementos MOC con características mejoradas, lo que contribuiría su adopción más amplia en la industria de la construcción.



Figura 18 - Método empleado para la recuperación del MgO a partir del mineral dolomita.

Para este experimento, se llevó a cabo un diseño factorial 2<sup>5</sup> con el propósito de identificar en qué condiciones se podría obtener el MgO con mayor pureza a partir de la dolomita, modificando factores como la cantidad de dolomita, el tiempo de agitación, el tiempo de calcinación, la temperatura y el tiempo de calcinación (Tabla 12).

Muestra	Cantidad de Dolomita (g)	Tiempo de Agitación (h)	Tiempo de Calcinación (h)	Temperatura de Calcinación (°C)	Tratamiento Térmico (°C)
MgO-01	10	4	5	1000	500
MgO-02	15	4	2	1000	500
MgO-03	15	4	5	800	500
MgO-04	10	4	2	800	500
MgO-05	15	4	5	1000	600
MgO-06	10	4	2	1000	600
MgO-07	10	4	5	800	600
MgO-08	15	4	2	800	600
MgO-09	15	2	5	1000	500
MgO-10	10	2	2	1000	500
MgO-11	10	2	5	800	500
MgO-12	15	2	2	800	500
MgO-13	10	2	5	1000	600
MgO-14	15	2	2	1000	600
MgO-15	15	2	5	800	600
MgO-16	10	2	2	800	600

Tabla 12 – Diseño factorial 2<sup>5</sup> para la extracción del MgO de la dolomita.

# 2.8 Recuperación del TiO<sub>2</sub> a partir del mineral ilmenita

Para la síntesis del semiconductor TiO<sub>2</sub> se empleó un método novedoso con el objetivo de obtener este material a partir del mineral ilmenita mediante la digestión con ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) [87]. Este método ofrece la posibilidad de obtener TiO<sub>2</sub> mezclado con bajas concentraciones de óxidos de hierro, el cual se utilizará como fotocatalizador en el presente estudio, con el objetivo de implementar metodologías que permitan la aplicación del MOC fotocatalítico a mayores escalas con costos asequibles. Para este propósito, el primero paso fue la digestión de una cantidad determinada de ilmenita con 100 mL de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bajo condiciones de reflujo. Después, la mezcla se dejó enfriar y sedimentar a temperatura ambiente. Al hacer esto se depositó un precipitado blanco sin reaccionar en el fondo y una capa líquida rica en fosfatos de hierro en la parte superior. Ambas capas (la sólida y la líquida) se separaron empleando una centrifugadora. La capa sólida se lavó con agua destilada y se dejó reposar durante 24 h. Este paso se repitió cuatro veces hasta que la porción blanca quedara libre de cantidades residuales de ilmenita y ácido fosfórico sin reaccionar. Al compuesto sólido se le añadieron 100 mL de hidróxido de Amonio (NH4OH) y se dejó en agitación magnética por 2 h a 50°C. Este paso se repitió dos veces y la mezcla se dejó reposar durante 24 h a temperatura ambiente. Pasado el tiempo, la mezcla se separó mediante centrifugación, favoreciendo la formación de un precipitado grisáceo en el fondo, rico en TiO<sub>2</sub> y una solución acuosa rica en fosforo y amonio en la parte superior. El precipitado grisáceo se separó y se dejó en un horno a 80°C por 12 h. Después, el precipitado seco se colocó en un crisol de porcelana para ser calcinado a 600°C por 2 h (Figura 19).



Figura 19 – Método empleado para la recuperación del TiO2 a partir del mineral ilmenita.

Se realizaron varios experimentos con el fin de optimizar la recuperación del TiO<sub>2</sub> modificando algunos de los parámetros establecidos para el experimento. En la Tabla 13 se muestra las condiciones de análisis utilizadas. La muestra FeTiO3-00 corresponde con las condiciones establecidas por [87].
Muestra	Temperatura del H3PO4 (°C)	Tiempo de agitación (h)	Temperatura del NH4OH (°C)	Temperatura de Calcinación (°C)
FeTiO <sub>3</sub> -X	250	5	50	600
FeTiO <sub>3</sub> -A	350	3	150	800
FeTiO <sub>3</sub> -B	350	3	250	800
FeTiO <sub>3</sub> -C	350	5	150	600
FeTiO <sub>3</sub> -D	450	5	150	600

Tabla 13 - Condiciones de análisis para la obtención del TiO<sub>2</sub> dopado con concentraciones bajas de Fe a partir de la ilmenita.

Posteriormente, se propuso un diseño de experimentos multivariable de Plackett-Burman modificando cinco factores en los niveles mostrados en la Tabla 14. Esto con el fin de mejorar la recuperación del TiO<sub>2</sub> a partir del mineral ilmenita.

Tabla 14 – Diseño de experimento multivariable de Plackett-Burman para mejorar la recuperación del TiO<sub>2</sub> a partir del mineral ilmenita.

	Cantidad	Cantidad	Temperatura	Cantidad	Tratamiento
Condición	de ilmenita	de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	de digestión	de NH₄OH	térmico
	(gr)	(ml)	(°C)	(ml)	(°C)
Bajo (-1)	5.0	50	25.0	50	500
Central (0)	7.5	75	112.5	75	650
Alto (+1)	10.0	100	200.0	100	800

### Capítulo 3

## Evaluación del cambio en la relación molar MgO/H<sub>2</sub>O en las propiedades químicas y mecánicas del MOC

El presente trabajo realizó una investigación interdisciplinaria para diseñar y fabricar cementos fotocatalíticos basados en oxicloruro de magnesio con propiedades de autolimpieza y antimicrobiana sobresalientes, además de una alta estabilidad frente a la humedad. Debido a la extensión de la investigación, esta se dividió en cinco etapas (Figura 20). En la primera etapa, se llevó a cabo un estudio sobre el impacto del cambio en la relación molar MgO/H<sub>2</sub>O en las muestras MOC, explorando su influencia en las propiedades finales del material. En la segunda etapa, se realizó una investigación sobre diversas marcas de MgO reactivo utilizadas en la fabricación del cemento MOC, con el fin de discernir las diferencias en calidad y desempeño entre ellas, aportando una perspectiva sobre la selección de materias primas. En la tercera etapa, se fabricaron los primeros prototipos MOC fotocatalíticos con diferentes concentraciones de TiO<sub>2</sub> y se sometieron a pruebas exhaustivas tanto en laboratorio como en condiciones de intemperismo natural. Estas pruebas fueron puestas para evaluar las propiedades estructurales y fotocatalíticas, así como su comportamiento mecánico a largo plazo de los cementos elaborados. En la cuarta etapa, se optimizó la formulación de los MOC mediante la incorporación de aditivos de bajo costo, como el AC y residuos industriales (CV y EAH), con el propósito de mejorar su resistencia a la humedad. Este proceso involucró la ejecución de un diseño de experimento multivariable para establecer las condiciones óptimas de los aditivos en el MOC, en donde se analizaron sus efectos sobre las propiedades mecánicas y fotocatalíticas, haciendo un especial énfasis en la estabilidad a la humedad de los cementos fabricados. En la quinta etapa, se abordó la separación y obtención de materiales puros, específicamente MgO, a partir de minerales naturales y abundantes como es la dolomita, respectivamente. Este enfoque en la obtención de materias primas a partir de fuentes naturales busca contribuir a la sostenibilidad y la viabilidad económica en la producción de cementos MOC fotocatalíticos.



Figura 20 – Etapas en las que fue dividida la presente investigación doctoral sobre el cemento MOC.

De acuerdo con estudios previos, las propiedades mecánicas del MOC se encuentran estrechamente asociadas con la presencia de las fases 5 y 3 [256, 259, 380, 381]. La presencia de las fases de hidratación y la morfología tipo aguja se hallan intimamente vinculadas a la variación de la relación molar MgO/H<sub>2</sub>O, así como de otros factores igualmente influyentes tales como el tipo o grado de pureza del reactivo de MgO utilizado [26]. Diversos estudios han destacado la influencia significativa de la relación molar MgO/H<sub>2</sub>O en la composición y cristalinidad de los productos de hidratación en los cementos MOC [381, 382]. Además, señalan la importancia de considerar cuidadosamente este parámetro durante el diseño y la fabricación de estos materiales para garantizar la obtención de propiedades óptimas en términos de estructura y rendimiento [26]. En ese sentido, se llevaron a cabo diversas evaluaciones mediante la manipulación de diferentes relaciones molares en las muestras MOC (MgO/H<sub>2</sub>O = M/H) con el propósito de discernir las proporciones óptimas para nuestro cementante. Una vez culminado este proceso, se procedió al análisis de seis muestras MOC que abarcaron un espectro de relaciones M/H, específicamente en: 5/10, 5/11, 5/12, 5/13, 5/14 y 5/15.

## 3.1 Caracterización de las muestras MOC con distinta relación molar MgO/H<sub>2</sub>O

Las muestras MOC fabricadas con distintas relaciones M/H se caracterizaron estructuralmente mediante DRX. De acuerdo con los difractogramas presentados en la Figura 21, se observó que, en las muestras obtenidas con diferentes relaciones molares M/H, la fase 3 [3Mg(OH)<sub>2</sub>·MgCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O] (ICDD 00-007-412) resultó el principal producto de hidratación. Este fenómeno se refleja particularmente en su reflexión más prominente en el ángulo  $2\theta = 10.87^{\circ}$ . También, se detectaron algunas reflexiones asociadas con la brucita [Mg(OH)<sub>2</sub>] (ICDD 01-084-2163) en  $2\theta = 18.55^{\circ}$ , 37.96° y 50.76°, posiblemente a una reacción incompleta durante el proceso de hidratación. La presencia de MgO se evidenció en la mayoría de las muestras, como se refleja en las dos reflexiones identificadas en  $2\theta = 36.93^{\circ}$  y 62.30° (ICDD 01-045-946). Sin embargo, únicamente en las muestras con menor contenido de agua (MOC-5/10 y MOC-5/11) se observó una reflexión adicional en  $2\theta = 42.91^{\circ}$ , que está asociada con el MgO. Este hallazgo sugiere la presencia de MgO residual sin reaccionar bajo estas condiciones, debido a un proceso de hidratación menos favorable o una proporción

insuficiente de agua para que ocurra la reacción completa. Un análisis individualizado de las muestras MOC reveló una tendencia consistente: a medida que aumentaba el contenido de agua, las intensidades de la reflexión asociada con la fase 3 tendían a incrementarse progresivamente. No obstante, esta tendencia pareció invertirse en la última muestra analizada (MOC-5/15), donde se observó una disminución en las intensidades de dichas reflexiones. Este fenómeno sugiere la posibilidad de una disminución en la cristalinidad de la fase 3 bajo estas condiciones específicas. Este comportamiento podría estar relacionado con el efecto que el incremento de la cantidad de agua ejerce sobre la cinética de reacción y la nucleación de los cristales en el MOC [26, 382]. Es plausible que un exceso en la cantidad de agua haya afectado la formación de cristales de manera adversa, dando como resultado una cristalinidad reducida, la formación de cristales menos ordenados y de menor tamaño. Esto fue evidenciado mediante el cálculo del tamaño de cristalito (C) aplicando la ecuación de Scherrer, donde se obtuvieron valores cercanos a de 30 nm para la fase 3 de la muestra MOC-5/15. Esta medida sugiere una reducción del 14% del tamaño del cristal de la fase 3 en comparación con la muestra MOC-5/14 (35 nm), respaldando la hipótesis de que la saturación de agua influyó en la estructura cristalina y, por lo tanto, en el tamaño de cristalito.



Figura 21 – Difractogramas de las muestras MOC con distinta relación molar en MgO/H<sub>2</sub>O. C = tamaño de cristalito.

En los espectros FTIR se evidenciaron bandas de absorción consistentes en todas las muestras analizadas, a pesar de las variaciones en la relación molar M/H empleada durante la fabricación de los cementantes (Figura 22). De manera general, se distinguió una banda de vibración notable en 3698 cm<sup>-1</sup>, atribuible a los enlaces O-H de los hidróxidos presentes en la brucita [Mg(OH)<sub>2</sub>] [383]. Además, se apreciaron bandas de absorción en 3651 cm<sup>-1</sup> y en el intervalo de 3500 a 3100 cm<sup>-1</sup>, las cuales se asignaron a los modos de estiramiento de los enlaces moleculares H-O-H del agua (H<sub>2</sub>O) presentes en la fase 3 [3Mg(OH)<sub>2</sub>·MgCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O] [383]. Se identificaron también bandas de absorción en 1619 cm<sup>-1</sup>, posiblemente relacionadas con los enlaces H-O de las moléculas de agua del MgCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O [313]. Del mismo modo, se observaron otras bandas de vibración en 1412 cm<sup>-1</sup> y 1151 cm<sup>-1</sup>, que corresponden con los enlaces C-O del MgCO<sub>3</sub> [325]. La observación de espectros FTIR similares en todas las muestras, independientemente de la relación molar M/H utilizada, indica una homogeneidad en la composición química de las fases presentes en el cemento MOC, tal y como se

evidenció en los resultados por DRX. Este resultado respalda la consistencia en la formación de las fases hidratadas y del proceso de fabricación independientemente de la relación molar M/H utilizada en el cemento MOC.



Figura 22 – Espectros FTIR de las muestras MOC con distinta relación molar MgO/H<sub>2</sub>O.

Por otro lado, las imágenes SEM revelaron un patrón interesante relacionado con la morfología de la fase 3 en las muestras MOC en función de la relación molar M/H (Figura 23). Se observó que, a menor relación molar, la presencia de la fase 3 (con morfología tipo aguja) se volvía menos prevalente, manifestándose únicamente como cristales diminutos y cortos, y en proporciones relativamente más bajas. Este fenómeno sugiere una limitación en el crecimiento y desarrollo de la morfología característica de esta fase en condiciones de bajo contenido de agua en el sistema cementício. En contraposición, conforme se incrementó la relación molar M/H, se evidenció un aumento tanto en la cantidad como en las dimensiones de los cristales con morfología tipo aguja de la fase 3. Esto se apreció claramente en la muestras MOC con mayor relación molar (M/H = 5/13, 5/14 y 5/15) (Figura 23d-f), donde se apreció

una morfología tipo aguja más elongada y ancha. Se cree que la presencia de agua adicional en el sistema generó más interespacios dentro de la matriz sólida del cemento, que proporcionaron el espacio necesario para el crecimiento y la expansión de los cristales, permitiendo que la morfología tipo aguja característica de la fase 3, se desarrollará [382]. En otras palabras, la mayor disponibilidad de agua facilitó un entorno más propicio para el crecimiento cristalino, resultando en una morfología relativamente más prominente. Sin embargo, un exceso o saturación de agua en el sistema cementante MOC podría llegar a tener efectos adversos en la formación de la estructura tipo aguja. Por lo tanto, se sugiere que un contenido moderado de agua (M/H = 5/14) en la mezcla de cemento MOC es crucial para garantizar la formación de una estructura cristalina óptima que después proporcionen propiedades estructurales deseables. Un equilibrio adecuado de agua en el sistema promoverá una hidratación eficiente de los componentes del cemento, lo que favorecerá la formación de cristales bien definidos y una morfología tipo aguja más pronunciada.



Figura 23 – Imágenes SEM de las muestras MOC con distinta relación molar MgO/H<sub>2</sub>O.

## 3.2 Dureza superficial del MOC con distinta relación molar MgO/H<sub>2</sub>O

Los resultados de los ensayos de nanoindentación evidenciaron un patrón en la dureza superficial de los materiales cementantes en relación con la variación de la relación molar M/H (véase Tabla 15). Se observó un aumento progresivo en la dureza

superficial a medida que se incrementó la relación molar, alcanzando su punto máximo de 365 MPa para la muestra MOC-5/14. Este incremento en la dureza superficial se correlacionó directamente con la presencia y desarrollo de la fase 3, así como con el aumento tanto en la abundancia como en las dimensiones de la morfología tipo aguja característica de esta fase. Este fenómeno se respalda con los resultados de DRX y SEM, donde se observó una mayor cristalinidad y una morfología tipo aguja más prominente en las muestras con mayores relaciones molares de M/H. No obstante, se observó una disminución en la dureza superficial de las muestras a medida que se incrementó el contenido de agua, disminuyendo hasta un valor de 319 MPa en la muestra MOC-5/15. En resumen, el incremento en la dureza superficial de las muestras MOC guarda una estrecha relación con la presencia y el desarrollo de la fase 3, así como con las características de tamaño y morfología de la estructura tipo aguja asociada. Estos aspectos, a su vez, están intrínsecamente vinculados con la relación molar M/H empleada en la formulación del cemento MOC. Con base en los resultados obtenidos y el análisis derivado de estos, se sugiere que la relación molar óptima para obtener las mejores propiedades estructurales y mecánicas en las muestras de cemento MOC es de 5/14.

Muestra	Relación Molar (MgO/H <sub>2</sub> O)	Dureza Superficial (MPa)
MOC-5/10	5/10	$318 \pm 14^{a}$
MOC-5/11	5/11	$329 \pm 10^{a}$
MOC-5/12	5/12	$339\pm28^{\rm a}$
MOC-5/13	5/13	$345\pm28^{\rm a}$
MOC-5/14	5/14	$365\pm45^{\rm a}$
MOC-5/15	5/15	$319\pm79^{a}$

Tabla 15 – Efecto de la relación molar MgO/H<sub>2</sub>O en la dureza superficial de las muestras MOC.

Nota: Se aplicó el método LSD de Fisher. Los valores se dan como medias de desviaciones estándar (n=5). Valores dentro de una columna con una letra en superíndice común significa que no son significativamente diferentes ( $p \ge 0.05$ ).

Los resultados aquí obtenidos apoyan la importancia de seleccionar cuidadosamente la relación molar M/H durante el proceso de fabricación del cemento MOC para garantizar el óptimo rendimiento del material. La elección de una relación molar específica puede llegar a influir en la formación y el desarrollo de las fases hidratadas en el cemento, así como en las propiedades mecánicas resultantes. Por lo tanto, la relación molar de 5/14 propuesta en el presente estudio se considera la más adecuada para lograr un equilibrio óptimo entre la presencia y el desarrollo de las fases mineralógicas de interés y la morfología tipo aguja, lo que se traduce en una mayor dureza superficial y, presumiblemente, en una mayor resistencia mecánica del cemento MOC.

### 3.3 Conclusiones particulares sobre el análisis de las muestras MOC con distinta relación molar MgO/H<sub>2</sub>O

Los resultados químicos y físicos obtenidos en este primer set de experimentos mostraron que la relación molar M/H en la fabricación de cemento MOC tiene un impacto significativo en sus propiedades estructurales y mecánicas. Algunas de las principales observaciones realizadas al variar la relación molar de MgO/H<sub>2</sub>O en el cemento fueron:

- 1. Las variaciones en la relación molar M/H no afectaron la cristalización de la fase 3, ya que resultó el principal producto de hidratación en todas las muestras.
- El aumento de la relación molar M/H estuvo asociado con un crecimiento tanto en cantidad como en tamaño de la fase 3 con morfología tipo aguja. Este fenómeno se atribuyó a una mayor disponibilidad de interespacios que facilitaron el crecimiento cristalino.
- 3. Se encontró una relación directamente proporcional con la presencia de partículas tipo aguja y las propiedades mecánicas del cemento, específicamente

en la dureza superficial, al incrementar la relación molar. El valor más alto de dureza superficial fue 365 MPa.

- 4. La relación molar 5/14 favoreció los mejores resultados, ya que equilibró el desarrollo de la fase 3 y la morfología tipo aguja, lo que condujo a una mayor dureza superficial y, potencialmente, a una mayor resistencia mecánica del cemento.
- 5. No se identificaron cambios significativos en los espectros FTIR, incluso con las diferencias en el contenido molar, demostrando una estabilidad composicional en las muestras MOC.
- Finalmente, los resultados aquí presentados resaltan la importancia de seleccionar cuidadosamente la relación molar de MgO/H<sub>2</sub>O durante el proceso de fabricación del MOC para garantizar un rendimiento óptimo del material.

### Capítulo 4

## Análisis de la calidad de diferentes productos comerciales de MgO para la fabricación del MOC

Además de los cambios en la relación molar, otros estudios relacionados sobre el control de calidad del cemento MOC han destacado la importancia de tomar en cuenta la calidad del MgO que se empleará en el diseño de mezcla del cementante, para así garantizar productos basados en MOC con rendimientos óptimos [234, 240-242, 383]. Esto se debe a que la capacidad del MgO para integrarse al cemento MOC puede variar entre diferentes marcas comerciales y lugar de origen, control de calidad, método empleado para su elaboración, equipo utilizado para su producción, legislación vigente en cada país de origen, entre otros [246]. Cada uno de estos factores influye de cierta manera en las propiedades finales del MgO. Por ejemplo, la calidad de la materia prima determina la pureza del MgO, mientras que el método de síntesis y el equipo de producción afectan su homogeneidad y reactividad. Las diferencias en el control de calidad y las normativas ambientales también pueden resultar en variaciones en la consistencia y las características principales del producto final [243]. Estos cambios, a veces sutiles, pueden afectar directamente la formación de las fases cristalinas de interés en el cemento MOC y, por consiguiente, influye en las propiedades mecánicas, la durabilidad y el desempeño del MOC. Debido a ello, la selección del MgO a utilizar también debe ser un paso importante que considerar al

momento de diseñar la mezcla cementante. Por este motivo, en la presente investigación se llevó a cabo la tarea de realizar un estudio comparativo entre cuatro marcas comerciales (DEQ, Fagalab, Aldrich y ARD) que, entre sus principales productos, fabrican MgO de grado analítico. El objetivo de este estudio fue determinar qué polvo de MgO proporcionaba los mejores resultados en términos de rendimiento y calidad del cemento MOC.

## 4.1 Caracterización del polvo MgO de grado analítico de cada una de las marcas comerciales

Con el fin de conocer la pureza del polvo de MgO de cada una de las marcas comerciales, se llevó a cabo un análisis de DRX (Figura 24). Los resultados mostraron que, con excepción del polvo MgO de la marca DEQ, la mayoría exhibió una alta pureza del reactivo analítico al mostrar sólo reflexiones pertenecientes al MgO en 2 $\theta$  = 36°, 42° y 62°, de acuerdo con la tarjeta de identificación ICDD 01-045-946. La muestra MgO-DEQ mostró otras reflexiones pertenecientes a la brucita [Mg(OH)<sub>2</sub>] (ICDD 01-084-2163) en 2 $\theta$  = 18°, 32°, 37°, 50° y 58° [384].



Figura 24 – DRX de los polvos de MgO de grado analítico usados como materia prima del MOC.

# 4.2 Efecto del uso de diferentes fuentes de MgO en la formación del MOC

Después de caracterizar individualmente cada polvo MgO de grado analítico, se procedió a la fabricación de las muestras MOC a fin de realizar un análisis comparativo entre las distintas marcas comerciales. Cada una de las muestras MOC se fabricó empleando una relación molar M/H = 5/14. Las muestras se caracterización estructuralmente mediante DRX, cuyos difractogramas permitieron la identificación de la fase 3 (ICDD 00-007-412) en las muestras MOC fabricadas a partir del polvo MgO de las marcas DEQ y Aldrich (Figura 25). En el caso de la muestra MOC-DEQ, se identificaron reflexiones adicionales correspondientes con MgO (ICDD 01-045-946) en los ángulos  $2\theta = 36^{\circ}$  y 62°. De igual forma, se detectaron reflexiones menores en los ángulos  $2\theta = 18^{\circ}$ ,  $37^{\circ}$  y  $50^{\circ}$  que se asociaron con Mg(OH)<sub>2</sub> (ICDD 01-084-2163). Es importante destacar que este último compuesto ya estaba presente en el polvo de MgO inicial de la marca DEQ, como se mostró en los resultados DRX (Figura 24), lo que podría deberse a que no reaccionó durante la cristalización del cemento. Por otro lado, la muestra MOC-Aldrich mostró un patrón en el difractograma relativamente distinto a las demás muestras, caracterizada por reflexiones bien definidas correspondientes con MgO, principalmente en el ángulo  $2\theta = 42^{\circ}$ , lo que sugiere la existencia de una proporción significativa de MgO sin reaccionar dentro del sistema cementante, posiblemente debido a que la conversión del MgO a los productos de hidratación esperados no fue completa. En cuanto a las muestras MOC elaboradas a partir del polvo MgO de las marcas Fagalab y ARD, se observaron patrones similares en sus difractogramas, caracterizadas por una presencia casi predominante de la fase 5 en ambas muestras cementantes. Como se destacó en el capítulo 1, esta fase es la responsable de conferir las mejores propiedades mecánicas al MOC, otorgándole a los materiales una mayor resistencia y durabilidad, lo que la convierte en el compuesto de mayor interés para muchas aplicaciones [239]. La muestra MOC-ARD se caracterizó por mostrar exclusivamente la fase 5 en su composición, sin la presencia de otros compuestos, fases o impurezas. Este resultado evidenció una conversión prácticamente

completa del MgO inicial a la fase 5, la cual es favorable para maximizar las propiedades mecánicas del MOC [231, 233].



Figura 25 – DRX de las muestras MOC elaboradas con distintas marcas comerciales de MgO de grado analítico.

Al examinar los espectros FTIR de las diferentes muestras cementantes fabricadas a partir de distintas marcas de MgO comercial de grado analítico (Figura 26), se observó un patrón similar en cada una de ellas. Los espectros revelaron bandas de absorción correspondientes con los compuestos Mg(OH)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, MgCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O y MgCO<sub>3</sub>, indicando la presencia de cada una de estas fases en todas las muestras analizadas. No se detectaron bandas asociadas con otros compuestos, lo que sugiere que, independientemente de la marca del polvo de MgO comercial utilizado, la composición química de las muestras cementantes fue consistente y libre de impurezas significativas. Con excepción del MgCO<sub>3</sub> que se forma generalmente por la carbonatación del MgO en presencia del CO<sub>2</sub> atmosférico [325].



Figura 26 – FTIR de las muestras MOC elaboradas con distintas marcas comerciales de MgO de grado analítico.

Por su parte, las imágenes obtenidas mediante SEM revelaron distintas microestructuras de cada MOC elaborado a partir de diferentes marcas de MgO comercial (Figura 27). Por ejemplo, en la muestra MOC-DEQ se observó la presencia de la morfología tipo aguja correspondiente con la fase 3, lo que coincide con los resultados DRX (Figura 24), acompañada de una morfología tipo gel de la misma fase, ambas en proporciones casi iguales (Figura 27a). En contraste, la muestra MOC-Fagalab mostró una microestructura compacta, compuesta predominantemente por una morfología tipo gel de la fase 5. La morfología tipo aguja de esta fase se apreció únicamente en los microporos presentes en la muestra, posiblemente a que eran los únicos interespacios disponibles para el crecimiento adecuado de estos cristales (Figura 27b). La muestra MOC-Aldrich exhibió una microestructura compacta, pero compuesta principalmente por MgO residual sin reaccionar, como lo habían confirmado los resultados de DRX (Figura 24). La morfología tipo aguja característica de la fase 3 también estuvo presente, pero en tamaños y proporciones diminutas, como

destacó por ser la única en mostrar una predominancia casi exclusiva de la morfología tipo aguja, con cristales elongados, anchos y bien definidos, característicos de la fase 5 (Figura 27d), además de una mínima presencia de la morfología tipo gel. Esta microestructura indicó que hubo una mayor eficiencia en la conversión completa del MgO inicial en el producto de hidratación, lo cual propició la correcta formación y un crecimiento más controlado de los cristales en forma de aguja.



Figura 27 – SEM de las muestras MOC elaboradas con distintas marcas comerciales de MgO de grado analítico.

# 4.3 Análisis de la dureza superficial de las muestras MOC fabricadas con distintas marcas de MgO de grado analítico

El análisis mecánico de las muestras MOC fabricadas con distintas marcas de MgO de grado analítico se llevó a cabo evaluando su dureza superficial por la técnica de nanoindentación. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 16. Al analizar los datos, se observó que la muestra MOC-Fagalab obtuvo el valor más bajo de dureza

superficial (328 MPa). Aunque los resultados de DRX de esta muestra indicaron una predominancia de la fase 5 en su sistema, la presencia de una morfología tipo gel de esta fase pudo haber contribuido a su bajo rendimiento. Esta morfología se caracteriza por tener una estructura amorfa y una red cristalina poco ordenada, lo cual, junto con una mayor presencia de microporos en la matriz, redujo significativamente la resistencia superficial del material. Por su parte, la muestra MOC-DEQ mostró un valor de dureza superficial ligeramente superior (366 MPa) en comparación con la muestra MOC-Fagalab. Este incremento en la dureza superficial se atribuyó a una mayor presencia de la morfología tipo aguja en este tipo de muestra en comparación a la anterior, tal y como se apreció en las imágenes obtenidas por SEM. La morfología tipo aguja suele asociarse con una estructura cristalina más ordenada y una mejor cohesión interna, lo que en general mejora las propiedades mecánicas del material [26, 239]. Por otro lado, la muestra MOC-Aldrich presentó un valor de dureza superficial de 425 MPa. La matriz de esta muestra se caracterizó por ser más densa y compacta, sin la presencia de microporos y compuesta principalmente por MgO residual sin reaccionar. Esta configuración pudo haber contribuido a mejorar su comportamiento mecánico inicial en contraste con el resto de las muestras analizadas. La presencia de MgO residual sugiere una hidratación incompleta, pero su distribución homogénea y su capacidad para llenar los espacios vacíos estructurales pudieron haber fortalecido la matriz global. No obstante, la presencia predominante de MgO podría tener un impacto adverso en la estabilidad a largo plazo del cemento, ya que el MgO, al ser muy sensible al agua, puede dar lugar a la formación de brucita amorfa, la cual tienen a alterar la reología original del cementante [231]. Finalmente, la muestra MOC-ARD exhibió el valor más alto de dureza superficial (490 MPa) entre todas las muestras evaluadas. Este resultado se vio influenciado por la presencia de la fase 5 y una morfología tipo aguja mejor definida, las cuales en conjunto generaron un cementante MOC con propiedades mecánicas superiores.

Muestra MOC	Dureza Superficial (MPa)
MOC-DEQ	$366\pm45^{a,b}$
MOC-Fagalab	$328\pm14^{b}$
<b>MOC-Aldrich</b>	$425\pm25^{a,b}$
MOC-ARD	$490\pm22^{a}$

Tabla 16 - Efecto de cada polvo de MgO comercial de grado analítico en la durez	za
superficial del MOC.	

Nota: Se aplicó el método LSD de Fisher. Los valores se dan como medias de desviaciones estándar (n=5). Valores dentro de una columna con una letra en superíndice común significa que no son significativamente diferentes ( $p \ge 0.05$ ).

Considerando estos resultados, se seleccionó el uso de MgO de la marca ARD para las etapas experimentales posteriores.

# 4.4 Conclusiones particulares sobre las muestras MOC fabricadas con distintas marcas de MgO de grado analítico

La presente investigación logró demostrar la importancia de la selección del MgO adecuado como otro factor determinante en la calidad y el rendimiento de los MOC. A partir del análisis de los resultados se concluyó que:

- La calidad y pureza de la materia prima utilizada afectó significativamente las propiedades del MOC. Para este propósito, se evaluaron cuatro marcas de distintos proveedores de grado analítico (DEQ, Fagalab, Aldrich y ARD).
- La muestra MOC-ARD fue la única en desarrollar la fase 5, sin la presencia de otras fases, compuestos o impurezas, demostrando una conversión total y eficiente del MgO inicial a la fase 5 durante el proceso de hidratación.
- Las imágenes SEM revelaron una morfología tipo aguja de la fase 5, con cristales más elongados, anchos y bien definidos para la muestra MOC-ARD, mientras que el resto de las muestras MOC se caracterizaron, en general, por

una matriz compacta generada por una presencia mayoritaria de una morfología tipo gel de la fase 3, o del MgO residual para la muestra MOC-Aldrich.

 El análisis mecánico reveló que las diferencias en la morfología cristalina y composición química influyeron en la dureza superficial de las muestras MOC. La muestra con mayor contenido de la fase 5 exhibió la mayor dureza superficial (490 MPa).

### Capítulo 5

### Diseño, fabricación y evaluación del MOC fotocatalítico

La investigación en torno al cemento MOC con propiedades fotocatalíticas representa un campo relativamente incipiente en la literatura científica. A pesar de los avances recientes en materiales cementantes fotocatalíticos, existe aún hoy en día una relativa escasez de estudios centrados específicamente en el MOC y sus capacidades fotocatalíticas, sin contar que la mayoría de ellos revelan aún muchos espacios vacíos significativos en cuanto a la comprensión integral de estos cementos innovadores [370-375]. En este contexto, el presente estudio se propone abordar estas limitaciones y vacíos en el conocimiento mediante un enfoque multivariable. Se diseñaron y fabricaron cementos MOC con propiedades fotocatalíticas, centrándose inicialmente en su actividad de autolimpieza y acción antimicrobiana. Esta elección se fundamenta en la importancia creciente de desarrollar materiales de construcción que no solo sean estructuralmente sólidos, sino también capaces de mitigar la contaminación ambiental y reducir la proliferación de microorganismos nocivos en entornos construidos. Además, se buscó investigarlas posibles afectaciones mecánicas del MOC que pueda experimentar como resultado de la incorporación del fotocatalizador, así como su estabilidad a largo plazo bajo condiciones de intemperismo acelerado. Este enfoque holístico permitirá comprender mejor las interacciones entre los componentes del cemento y los mecanismos fotocatalíticos, con el objetivo último de optimizar las propiedades funcionales y duraderas de estos materiales avanzados. Al abordar estas cuestiones críticas, este estudio aspira a contribuir significativamente al avance del conocimiento en el campo de los cementos MOC fotocatalíticos.

# 5.1 Análisis de las propiedades fisicoquímicas de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> usadas como fotocatalizador

En el presente estudio, se optó por emplear nanopartículas de TiO<sub>2</sub> comercial como material fotoactivo para la funcionalización de los primeros prototipos MOC fotocatalíticos, fundamentado en su accesibilidad, bajo coste y ausencia de toxicidad. La caracterización fisicoquímica de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> se observa en la Figura 28. Los patrones de difracción obtenidos del fotocatalizador indicaron que todas las reflexiones identificadas correspondieron con la fase anatasa, según los datos proporcionados por la tarjeta ICDD 00-021-1272. La ausencia de reflexiones adicionales de otras fases en los patrones de difracción subraya la elevada pureza del material empleado (Figura 28a). El análisis elemental por EDS corroboró la pureza del fotocatalizador empleado, al confirmar la presencia predominante de titanio y oxígeno en la muestra analizada. Este resultado respalda la idoneidad del TiO<sub>2</sub> seleccionado para su aplicación como fotocatalizador en la funcionalización del MOC. Las imágenes obtenidas por SEM mostraron que el TiO<sub>2</sub> estaba compuesto principalmente por partículas de forma esférica e irregular (Figura 28b). En cuanto a la distribución de tamaño de partícula, el diagrama reveló que la mayoría de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> presentaron un tamaño comprendido entre 200 y 300 nm (Figura 28c). Por último, el análisis del espectro de absorción UV-Vis identificó un borde de absorción a una longitud de onda de 398 nm, lo que permitió determinar un valor de bandgap de 3.1 eV (Figura 28d). Este parámetro indica la energía mínima requerida para iniciar la actividad fotocatalítica y su valor lo ubica en el rango del ultravioleta.



Figura 28 – Caracterización de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> utilizada como fotocatalizador: (a) difractograma, (b) imagen SEM con información elemental por EDS, (c) distribución del tamaño de partícula y (d) espectro de absorción UV-Vis

#### 5.2 Caracterización de las muestras MOC fotocatalíticas

A continuación, se presenta un estudio detallado sobre la caracterización, análisis y ensayos iniciales de los primeros prototipos MOC fotocatalíticos. Este estudio se llevó a cabo mediante la incorporación de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> en diferentes concentraciones (0, 1, 3, 5, 7, 10 %wt.) en el sistema cementante MOC. La caracterización de estos cementantes se realizó mediante una combinación de técnicas analíticas avanzadas, que incluyeron DRX, SEM, EDS, espectroscopía UV-VIS, FTIR, así como pruebas de resistencia a la compresión y dureza superficial por nanoindentación. El objetivo principal fue realizar una evaluación de las propiedades químicas, físicas y estructurales de estos prototipos al combinarlos con diferentes concentraciones del fotocatalizador, además de describir y comprender la composición y morfología de los MOC en esta primera etapa de desarrollo, así como su respuesta fotocatalítica debido a estos cambios. De igual manera, se procuró analizar el impacto de estas propiedades en su desempeño autolimpiante mediante la remoción de los contaminantes: MB, RhB y RB5, así como la inhibición de ciertos patógenos aéreos (*E. coli* y *S. aureus*) y sus afectaciones en la resistencia mecánica.

#### 5.2.1 Caracterización estructural del MOC fotocatalítico

Los patrones de DRX obtenidos para las muestras MOC fotocatalítica se presentan en la Figura 29. Los análisis revelaron la presencia de tres fases principales: la fase 3 (ICDD: 00-007-412), MgO (ICDD: 01-045-946) y TiO<sub>2</sub> (ICDD: 00-021-1272), siendo la fase 3 el compuesto dominante en todas las muestras MOC fotocatalíticas, como lo evidencia el mayor número de reflexiones observadas. Esta observación sugiere que la composición inicial del MOC prevaleció en todas las muestras fotocatalíticas a pesar de la variación en las concentraciones de TiO<sub>2</sub> empleadas. Por otro lado, se detectó la presencia significativa de MgO en todas las muestras MOC fotocatalíticas, con intensidades de reflexión más altas en comparación con la fase 3. Esto indicó la presencia de una proporción considerable de MgO sin reaccionar en el sistema, la cual pudo haberse atribuido a una hidratación incompleta de la magnesia durante el proceso de formación del MOC. En cuanto al TiO<sub>2</sub>, este se manifestó en pequeñas reflexiones en los ángulos  $2\theta = 25.35^{\circ}$ ,  $37.78^{\circ}$ ,  $38.50^{\circ}$ ,  $48.07^{\circ}$ , 53.92° y 55.11°, los cuales exhibieron un aumento progresivo en intensidad a medida que se incrementó el contenido del fotocatalizador en el compuesto MOC. Es relevante destacar que no se detectaron otras fases mineralógicas aparte de las mencionadas con anterioridad al incorporar el fotocatalizador al MOC. Este resultado sugiere que la introducción de  $TiO_2$  en el sistema cementício no condujo a la formación de nuevos productos de hidratación, lo cual respalda la estabilidad química del sistema MOC. Esto es importante desde el punto de vista de la estabilidad, ya que sugiere que la adición del TiO<sub>2</sub> no interfiere significativamente con los procesos de hidratación y endurecimiento del cemento MOC fotocatalítico.



Figura 29 – Difractogramas DRX los prototipos MOC fotocatalíticos con diferentes porcentajes de TiO<sub>2</sub>.

## 5.2.2 Caracterización de los grupos funcionales de los prototipos MOC fotocatalíticos

Los espectros FTIR de los primeros prototipos MOC fotocatalíticos se muestran en la Figura 30. En los espectros, se observaron bandas de absorción prominentes en las regiones de 3518, 3422 y 3319 cm<sup>-1</sup> en todas las muestras analizadas, las cuales corresponden con las vibraciones de estiramiento del enlace O-H de las moléculas de agua presentes en la fase 3 [3Mg(OH)<sub>2</sub>·MgCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O] [383]. Este hallazgo es congruente con la composición mineralógica esperada del cemento de oxicloruro de magnesio y confirma la presencia predominante de la fase 3 en las muestras. La incorporación de dióxido de titanio en el MOC parece provocar una disminución en el contenido de la fase 3, como se evidencia en la menor intensidad de las bandas de absorción mencionadas anteriormente. Este fenómeno es consistente con la tendencia observada en los difractogramas, lo que sugiere una posible influencia del fotocatalizador en la estructura de la fase 3 o una reducción en su contenido debido a la incorporación de TiO<sub>2</sub> en la matriz cementante. Además, se observó una banda de absorción notable en 1628 cm<sup>-1</sup>, la cual se atribuyó con los modos de vibración y flexión de los enlaces O-H de las moléculas de agua en los compuestos de MgCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O [313]. Por otro lado, la banda de vibración en 1155 cm<sup>-1</sup> se relaciona con los modos de flexión de los enlaces C-O, indicando la presencia de MgCO<sub>3</sub>, el cual se formó debido a la reacción de carbonatación de los MOC fotocatalíticos con el CO<sub>2</sub> atmosférico durante el proceso de curado [325]. Es relevante señalar que, aunque el MgCO<sub>3</sub> no fue detectado en los difractogramas, su presencia se infiere a partir de los espectros FTIR posiblemente a su baja concentración (<5%). Además, la preparación de las muestras para el estudio de la actividad fotocatalítica incluyó el pulido de las superficies, por lo que se pudo haberse removido la mayoría de este compuesto carbonatado, explicando su ausencia en los difractogramas.



Figura 30 – Espectros FTIR de los prototipos MOC fotocatalíticos con diferente contenido de TiO<sub>2</sub>.

#### 5.2.3 Caracterización morfológica de los prototipos MOC fotocatalíticos

Los resultados obtenidos mediante SEM revelaron que las microestructuras de todas las muestras MOC fotocatalíticas fueron consistentes y mostraron una morfología muy similar entre sí, como se ilustra en la Figura 31. Estas microestructuras exhibieron morfologías caracterizadas por estructuras tipo aguja, las cuales están asociadas con la presencia predominante de la fase 3 del cemento, así como partículas tipo gel también pertenecientes a dicha fase [336]. La incorporación del TiO<sub>2</sub> en las muestras MOC no afectó la microestructura. Esta observación es consistente con los resultados obtenidos mediante DRX y FTIR, donde se demostró que no se formaron nuevas fases minerales durante la incorporación del TiO<sub>2</sub>. Debido a que las muestras MOC fotocatalíticas fueron analizadas en forma de polvo durante la técnica de SEM, no fue posible detectar ni examinar defectos estructurales como fracturas, poros o grietas.



Figura 31 – Imágenes SEM de los prototipos de MOC fotocatalíticos: (a) MOC-Referencia. (b) MOC-1%TiO<sub>2</sub>. (c) MOC-3%TiO<sub>2</sub>. (d) MOC-5%TiO<sub>2</sub>. (e) MOC-7%TiO<sub>2</sub>. (f) MOC-10%TiO<sub>2</sub>.

Los mapas elementales derivados del análisis por EDS, presentados en la Figura 32, proporcionan una representación visual de la distribución de los elementos químicos Magnesio (Mg) y Titanio (Ti) en las muestras fotocatalíticas. Como se aprecia en las Figura 32d, f, h y j, el Ti exhibió una distribución uniforme en toda el área analizada, lo que indica una dispersión efectiva del fotocatalizador en la matriz cementante.



10μm

Figura 32 – Mapas elementales EDS de las muestras MOC fotocatalíticas. Se presenta únicamente la distribución de magnesio y titanio de cada cemento estudiado. En la parte inferior de la figura se expone la escala.

El análisis EDS confirmó la presencia de los elementos químicos Magnesio, Oxígeno, Cloro y Titanio (este último solo en las muestras MOC donde se incorporó TiO<sub>2</sub>), como se detalla en la Tabla 17. Se observó una relación inversa entre la proporción de magnesio y la cantidad de titanio detectada, lo que sugiere una disminución en la presencia de la fase 3 conforme aumentó la concentración de TiO<sub>2</sub> en el MOC. Esta relación, entre la cantidad de Titanio y la disminución de la fase 3 en el cemento MOC funcionalizado, podría proporcionar información importante sobre cómo en realidad el fotocatalizador afecta las propiedades del material.

Muostro	Magnesio	Oxigeno	Cloro	Titanio
Witestra	(%wt.)	(%wt.)	(%wt.)	(%wt.)
MOC-Referencia	37.2	49.6	13.1	0
MOC-1%TiO <sub>2</sub>	37.2	47.3	14.1	1.4
MOC-3%TiO <sub>2</sub>	33.9	52.2	11.7	2.1
MOC-5%TiO <sub>2</sub>	32.7	50.9	12.6	4.6
MOC-7%TiO <sub>2</sub>	31.7	47.3	12.4	7.5
MOC-10%TiO <sub>2</sub>	29.9	46.0	12.9	11.2

Tabla 17 – Composición química de cada prototipo MOC fotocatalítico según el análisis EDS.

#### 5.2.4 Caracterización óptica de los prototipos MOC fotocatalíticos

Los espectros de absorción UV-Visible de las muestras MOC funcionalizadas con TiO<sub>2</sub> se presentan en la Figura 33. En consonancia, con los hallazgos obtenidos, las muestras MOC fotocatalíticas exhibieron bordes de absorción en aumento a medida que se incrementó la concentración de fotocatalizador en la matriz del cementante, variando desde 384 nm de longitud de onda para la muestra MOC-1%TiO<sub>2</sub> hasta 388 nm de longitud de onda para la muestra MOC-1%TiO<sub>2</sub> hasta 388 nm de longitud de onda para la muestra MOC-10%TiO<sub>2</sub>. A partir de estos espectros, se calculó el valor de la banda de energía prohibida de cada muestra MOC, se obtuvo un valor promedio de 3.2 eV para todas ellas, lo que indica que su activación se lleva a cabo dentro del espectro de luz UVA (Figura 33). Por otro lado, se observó una mayor diferencia entre la muestra MOC de referencia (3.6 eV) y las muestras MOC fotocatalíticas (3.2 eV) que podría atribuirse con la influencia del MgO presente en el material. Se ha reportado que el MgO presenta una energía de banda prohibida más amplia, en el rango de ~5 eV [385], lo que podría afectar la estructura electrónica y las propiedades fotocatalíticas del sistema cementante. La Figura 33 presenta los valores

completos de absorción y banda prohibida calculados para cada prototipo MOC estudiado.



Figura 33 – Espectros de absorción UV-Vis de las muestras MOC fotocatalíticas con diferentes porcentajes de TiO<sub>2</sub>.

## 5.2.5 Evaluación de las propiedades mecánicas de los prototipos MOC fotocatalíticos

Las propiedades mecánicas de estos prototipos se llevaron a cabo midiendo su resistencia a la compresión, además de la dureza superficial por la técnica de nanoindentación. Los resultados se muestran gráficamente en la Figura 34 y 35, respectivamente. La resistencia a la compresión (Figura 34) de la muestra MOC de referencia se registró en aproximadamente 83 MPa, una cifra superior al valor promedio de 75 MPa encontrado en la bibliografía [231, 242, 386]. Sin embargo, esta resistencia disminuyó después de la adición de TiO<sub>2</sub>, con valores que oscilaron desde los 60 MPa para la muestra MOC con 1%wt. de TiO<sub>2</sub> hasta los 26 MPa para la muestra MOC con 7%wt. de TiO<sub>2</sub>. Este descenso indicó que la incorporación del fotocatalizador en el cementante MOC tiene un efecto negativo en las propiedades

mecánicas del material. En el caso de la muestra MOC con un 10% wt. de TiO<sub>2</sub>, la resistencia a la compresión experimentó un ligero aumento hasta alcanzar los 58 MPa. En ese contexto, la reducción en la resistencia mecánica podría estar relacionada con una alteración en la formación de las fases cristalinas esenciales para la resistencia del material, lo que sugiere la importancia de evaluar adecuadamente la cantidad del fotocatalizador añadido al cemento MOC para evitar los efectos adversos en sus propiedades mecánicas. Por lo tanto, se considera que la disminución en el contenido de la fase 3 en los prototipos, fue la responsable de la reducción de su resistencia promedio. A pesar de que la muestra MOC-10%TiO2 exhibió un leve incremento en la resistencia a la compresión en comparación con la muestra anterior, se especula que este fenómeno pudo haberse atribuido a un exceso de Ti $O_2$  en la matriz del MOC. Se considera que esta saturación de TiO<sub>2</sub> pudo haber contribuido a la formación de una estructura más densa y compacta del material, posiblemente rellenando poros o grietas, como se ha reportado en investigaciones previas [112], mejorando ligeramente su comportamiento mecánico. El análisis estadístico, realizado mediante el método LSD de Fisher, confirma lo anteriormente descrito y demuestra que existen diferencias estadísticamente significativas entre los valores promedio de la resistencia a la compresión cuando los prototipos MOC fotocatalíticos presentan concentraciones de TiO<sub>2</sub> superiores al 3%wt. Este análisis evidenció que los grupos de las muestras MOC con concentraciones de TiO<sub>2</sub> del 5 % y 7 %wt. no comparten una letra en común con el resto de los MOC fotocatalíticos, lo que indica diferencias claras en los niveles de resistencia a la compresión entre estas muestras. Por consiguiente, se recomienda emplear un porcentaje inferior al 3 %wt. de TiO<sub>2</sub> para obtener rendimientos mecánicos aceptables.



Figura 34 – Resistencia a la compresión de los prototipos MOC fotocatalíticos con diferentes concentraciones de TiO<sub>2</sub>. Las medias que no comparten una letra en común en superíndice son significativamente diferentes.

Por otro lado, la dureza superficial de todos los prototipos MOC fotocatalíticos (Figura 35) presentaron, en general, un aumento gradual conforme se incrementó el contenido de TiO<sub>2</sub> en el sistema, con valores que variaron desde 544 MPa en la muestra MOC de referencia hasta 787 MPa en el prototipo MOC con el mayor contenido de TiO<sub>2</sub> (10%wt.). No obstante, el análisis estadístico realizado mediante el método LSD de Fisher reveló que no existieron diferencias estadísticamente significativas entre las medias de los resultados de la dureza superficial. Esto implica que, dentro del intervalo de composiciones evaluadas, la dureza superficial de los prototipos MOC no se vio afectada de manera significativa por las variaciones en la concentración del fotocatalizador en la mezcla del cementante. La dureza superficial obtenida en este estudio es competitiva con un trabajo reportado anteriormente [387] donde los investigadores obtuvieron un valor de 1,030 MPa en una muestra MOC cúbica de 40x40x40 mm<sup>3</sup> con 28 días de curado. Este alto valor se atribuyó a la presencia casi exclusiva de la fase 5 con la morfología tipo aguja, lo que le otorgó mejores propiedades mecánicas a la muestra MOC. Además, durante el análisis, los autores

emplearon un método de pulido específica que consistió en aplicar una suspensión de diamante a base de aceite (con partículas de 3, 1 y 0,25  $\mu$ m) para obtener una superficie más lisa, seguida de un baño ultrasónico durante 2 minutos para eliminar cualquier residuo presente en la superficie. Posiblemente estas prácticas, junto con la presencia de la fase 5 mayoritariamente presente con una morfología tipo aguja, contribuyeron a la obtención de mediciones más altas en su dureza superficial.



Figura 35 – Dureza superficial por nanoindentación de los prototipos MOC fotocatalíticos con diferentes concentraciones de TiO<sub>2</sub>. Las medias que no comparten una letra en común en superíndice son significativamente diferentes.

### 5.3 Evaluación de la actividad autolimpiante de los prototipos MOC fotocatalíticos

La eficiencia de autolimpieza de las primeras muestras MOC funcionalizadas con concentraciones variables de TiO<sub>2</sub> se evaluó mediante la remoción fotocatalítica de tres colorantes (MB, RhB y RB5) utilizados como contaminantes modelos. Estas evaluaciones se llevaron a cabo en tres entornos distintos: (i) exposición a la radiación solar como fuente natural de energía, (ii) dentro de una cámara de intemperismo acelerado para evaluar su eficiencia en un entorno controlado y (iii) en oscuridad total.

La eficiencia fotocatalítica se evaluó a través de intervalos de tiempo progresivos en los ambientes naturales (solar y oscuridad) y en intervalos de ciclos específicos en el ambiente artificial (cámara de intemperismo). Los resultados de la eficiencia en la remoción de cada colorante se presentan en la Figura 36 y en la Tabla 18.

De acuerdo con los diagramas de eficiencia autolimpiante (Figura 36), se observó una alta actividad de autolimpieza en los primeros ensayos fotocatalíticos en todos los prototipos MOC fotocatalíticos tanto bajo irradiación solar (Figura 36a-c) como en la cámara de intemperismo acelerado (Figura 36d-f), utilizando los tres contaminantes modelos. Específicamente para el colorante MB, se registró una reducción del 70% al 76% en las primeras 3 h de exposición a la luz solar (Figura 36a) y del 48% al 60% en el primer ciclo dentro de la cámara de intemperismo acelerado (Figura 36d), en un intervalo de concentraciones de TiO<sub>2</sub> del 1 al 10%wt. Además, a lo largo de un período de 24 h, la variación en el contenido de  $TiO_2$  en los prototipos MOC mostró una diferencia mínima en la descomposición del colorante MB, con una remoción del tinte que apenas varió del 78% al 82% (Figura 36a y d). El análisis estadístico reveló que las eficiencias de remoción del MB en los primeros prototipos MOC fotocatalíticos no presentaron diferencias significativas entre ellas (Tabla 18), lo que sugiere que la cantidad de TiO<sub>2</sub> en los prototipos MOC no incidió significativamente en la eliminación del colorante MB. Por otro lado, la eficacia de eliminación del RhB mostró una tendencia opuesta en comparación con el MB, evidenciando una mayor degradación del tinte (82%) en las primeras 3 h de exposición en los prototipos MOC con un mayor contenido del fotocatalizador (10%wt.), en contraste con el grupo con menor contenido de TiO<sub>2</sub> (1%wt.) que alcanzó una remoción de apenas el 59% (Figura 36b). Asimismo, se observó un comportamiento similar en las pruebas de intemperismo acelerado, donde, en el primer ciclo, la remoción del colorante RhB varió del 76 al 82% utilizando concentraciones de TiO<sub>2</sub> del 1 al 10%wt. de la muestra, respectivamente (Figura 36e). A medida que aumentó el tiempo de exposición, la diferencia en la degradación del tinte se volvió insignificante entre las 9 y las 24 h de exposición. El análisis estadístico reveló que no existen diferencias significativas entre las muestras analizadas para la remoción del

colorante RhB (Tabla 18). En cuanto a la eficiencia en la degradación fotocatalítica del RB5, se observó un aumento progresivo en la remoción del tinte con el tiempo y con el aumento en la concentración de fotocatalizador después de la exposición a la radiación solar y a las pruebas de intemperismo acelerado. Por ejemplo, el prototipo MOC con el contenido más alto de TiO<sub>2</sub> (10 %wt.) registró una remoción máxima del RB5 del 84% después de 24 h (Figura 36c). Por otro lado, se realizaron experimentos de referencia en condiciones de oscuridad para evaluar la actividad fotocatalítica de los prototipos. Los resultados demostraron una remoción significativamente menor de los contaminantes en comparación con los otros dos entornos, lo que confirma la necesidad de la combinación de luz y fotocatalizador para la descomposición de los contaminantes (Figura 36g, h, i).



Figura 36 – Eficiencia de autolimpieza de los prototipos MOC fotocatalíticos con diferentes concentraciones de TiO<sub>2</sub> usando tres contaminantes modelos diferentes (azul de metileno, rodamina b y negro reactivo 5), expuestos bajo dos ambientes distintos: (a-c) irradiación solar, (d-f) intemperismo acelerado, y (g-i) oscuridad total.
El análisis estadístico expuesto en la Tabla 18, reveló que no hubo diferencias significativas (p-valor < 0.05) entre las muestras a pesar de la variación en la concentración del fotocatalizador empleada, principalmente con MB y RhB. Este resultado indicó que no se requiere agregar grandes cantidades de TiO<sub>2</sub> a los compuestos cementantes para lograr mejoras notables en la eficiencia fotocatalítica. Con base en la eficiencia fotocatalítica y en consideración a la optimización de costos, se recomienda incorporar entre 1 y 3%wt. de TiO<sub>2</sub> en las muestras de cemento MOC. Se estipula que esta concentración es suficiente para garantizar una eficiencia satisfactoria en la remoción de contaminantes, ofreciendo incluso la posibilidad de aprovechar otras funcionalidades igualmente positivas, por ejemplo, alta resistencia a la compresión (ver Figura 34), respaldando su elección como la opción más viable para formular compuestos cementantes basados en MOC con propiedades mejoradas.

Tabla 18 – Valores promedio de las eficiencias en autolimpieza de los prototipos MOC con diferentes dosis de TiO<sub>2</sub> bajo irradiación solar y dentro de la cámara de intemperismo acelerado.

Contactor	TiO2 (%)	Eficiencia en Autolimpieza (%)		
Contaminante		Irradiación Solar	Intemperismo Acelerado	
MB	0	$82.63\pm0.67^{\rm a}$	$83.71 \pm 1.41^{a}$	
	1	$81.87 \pm 1.82^{a,b}$	$85.38\pm0.92^{\mathtt{a}}$	
	3	$81.43 \pm 0.06^{a,b}$	$85.96\pm1.61^{\mathtt{a}}$	
	5	$79.54 \pm 0.09^{a,b}$	$84.84\pm0.25^{\rm a}$	
	7	$80.04 \pm 1.06^{a,b}$	$84.52\pm1.45^{\rm a}$	
	10	$78.05\pm1.18^{\text{b}}$	$83.25\pm0.12^{\rm a}$	
RhB	0	$64.08\pm4.29^{\rm a}$	$52.19 \pm 3.63^{a}$	
	1	$75.02 \pm 1.54^{a,b}$	$82.29\pm0.43^{\rm b}$	
	3	$82.53\pm8.08^{\text{b}}$	$86.25\pm0.21^{b}$	
	5	$85.24\pm0.42^{\text{b}}$	$87.32\pm3.42^{\text{b}}$	
	7	$85.55\pm1.35^{\text{b}}$	$89.79\pm2.22^{b}$	

	10	$88.46\pm1.63^{\text{b}}$	$89.12 \pm 1.94^{\text{b}}$
RB5	0	$78.08\pm0.66^{\rm a}$	$75.44 \pm 1.54^{\mathtt{a}}$
	1	$82.57 \pm 0.31^{a,b}$	$79.04 \pm 2.86^{a,  b}$
	3	$85.41 \pm 0.32^{b,c}$	$79.24 \pm 1.50^{a,b}$
	5	$87.33 \pm 2.11^{c, d}$	$83.00\pm1.32^{\mathrm{b}}$
	7	$90.78\pm0.56^{d,e}$	$81.79\pm0.21^{\text{b}}$
	10	$91.26\pm0.34^{\text{e}}$	$84.01\pm0.51^{\rm b}$

Nota: Se aplicó el método LSD de Fisher. Los valores se dan como medias de desviaciones estándar (n=2). Valores dentro de una columna con una letra en superíndice común significa que no son significativamente diferentes ( $p \ge 0.05$ ). MB significa azul de metileno. RhB significa rodamina B. RB5 significa negro reactivo 5.

En la Figura 37 se observan fotografías de las muestras MOC fotocatalíticas con un 3%wt. de TiO<sub>2</sub> utilizadas como referencia, después de ser coloreadas con cada contaminante modelo en diferentes intervalos de tiempo. Estas imágenes muestran claramente cómo la superficie de los cementantes MOC fotocatalíticos experimentaron una "limpieza" superficial a medida que transcurría el tiempo, tanto en condiciones naturales como artificiales. En condiciones naturales, donde las muestras fueron expuestas a la radiación solar, se apreció una limpieza de la superficie, con una disminución gradual en la intensidad de la coloración provocada por la remoción del contaminante. Este fenómeno muestra una actividad fotocatalítica activa bajo irradiación solar, donde el TiO<sub>2</sub> al ser expuesto a la intemperie y ser excitado por el sol, generó las suficientes ROS para descomponer los compuestos orgánicos adsorbidos en la superficie de las muestras MOC y ser removidos posteriormente. Por su parte, en un entorno artificial, en donde las condiciones ambientales fueron aceleradas también se observó una degradación gradual de cada uno de los colorantes utilizados, evidenciando una estabilidad fotocatalítica a largo plazo, lo que demuestra que estos materiales podrían mantener su capacidad de fotodegradación durante un período de tiempo más prolongado. Por el contrario, en condiciones de oscuridad, se observó que las muestras permanecieron coloreadas a lo largo del tiempo, lo que sugiere que la mayoría de la remoción de los contaminantes en las muestras MOC estudiadas se produjeron mediante el proceso de fotocatálisis. Estos resultados visuales corroboran la efectividad de los cementantes MOC fotocatalíticos modificados con TiO<sub>2</sub> para autolimpiarse en presencia de luz.



Figura 37 – Eliminación del colorante de las superficies del MOC fotocatalítico: (a) azul de metileno, (b) rodamina B y (c) negro reactivo 5, mediante fotocatálisis en diferentes tipos de entornos. Muestras MOC con 3%wt. de TiO<sub>2</sub> usada como referencia. h = hora. c = ciclo

Es bien sabido que los colorantes MB y RhB son moléculas orgánicas catiónicas, mientras que el RB5 es una molécula aniónica. Esta distinción en las propiedades de carga superficial de cada tinte juega un papel crucial en su interacción con el fotocatalizador y, por ende, en los resultados fotocatalíticos observados. La naturaleza catiónica de MB y RhB facilita su adsorción en la superficie del MgO del MOC, el cual posee una carga negativa, lo que promueve su interacción con el fotocatalizador de TiO<sub>2</sub> [388]. Por lo tanto, cuando estos colorantes son expuestos a la radiación solar, los electrones generados por el fotocatalizador promueven la formación de ROS, las cuales conducen a la descomposición y remoción fotocatalítica de los colorantes adsorbidos en la superficie del cemento MOC [389]. En contraste, el colorante aniónico RB5 enfrenta una interacción menos favorable con el fotocatalizador debido a su carga negativa, lo que dificulta su adsorción en la superficie del MOC y su subsiguiente interacción con el TiO<sub>2</sub> [390, 391]. Como resultado, la

eficiencia fotocatalítica en la remoción de RB5 se vio ligeramente afectada en comparación con MB y RhB, tal y como se observó en los resultados obtenidos.

### 5.4 Evaluación de la actividad antimicrobiana de los prototipos MOC fotocatalíticos

Los resultados de la actividad antimicrobial representada por la zona de inhibición (ZDI) se presentan en la Tabla 19. En general, se encontró que en los primeros ensayos antimicrobianos, el MOC sólo presentó actividad contra la bacteria *E. coli* en las muestras con igual o mayor a 3%wt. de TiO<sub>2</sub>. Por otro lado, la muestra MOC de referencia y con 1%wt. de TiO<sub>2</sub> no registraron actividad. Se reconoce comúnmente que sí el diámetro de la ZDI es superior a 6 mm, se considera que los cementantes fotocatalíticos tienen una buena actividad antimicrobiana [392]. Al examinar la Tabla 19, se observó que la mayoría de los prototipos MOC fotocatalíticos presentaron diámetros de ZDI por encima de este umbral, y estos valores aumentaron con el incremento en la concentración de TiO<sub>2</sub>. Específicamente, se encontró que los prototipos MOC con 5, 7 y 10%wt. de TiO<sub>2</sub> mostraron una actividad antimicrobiana superior (ZDI =  $21.67 \pm 0.58$ ;  $23.00 \pm 1.0$  y  $23.67 \pm 1.53$  mm, respectivamente) en comparación con la muestra con 3%wt. de TiO2 (7.33±12.7 mm), aunque con valores similares entre sí como lo demostró el análisis estadístico, empleando la prueba de Tukey. Este resultado es particularmente relevante ya que sugiere que incluso con concentraciones relativamente bajas de TiO2, las muestras MOC pueden mantener una efectividad constante en su actividad antimicrobiana bajo luz visible artificial. Además, la observación de que estas tres muestras mostraron una actividad ligeramente superior a la del control positivo (21 mm) resaltando la prometedora capacidad de los compuestos MOC fotocatalíticos para combatir las bacterias patógenas. Sin embargo, es crucial señalar que, en estos primeros ensayos, ninguna de las muestras MOC exhibió actividad antimicrobiana contra la bacteria S. aureus, a pesar de la presencia de TiO<sub>2</sub>. Esta discrepancia en la respuesta antimicrobiana sugiere la posibilidad de que este microorganismo pueda ser menos sensible al efecto fotocatalítico inducido por las muestras MOC, en comparación con el E. coli.

Con base en lo anterior y considerando la relación costo-beneficio, en el presente estudio se recomienda utilizar la concentración del 3%wt. de TiO<sub>2</sub> para lograr un rendimiento fotocatalítico aceptable con un costo mínimo. Bajo esta concentración mínima se ha demostrado la activación efectivamente de la propiedad antimicrobiana en los compuestos MOC fotocatalíticos, además de mostrar una actividad autolimpiante competitiva. Este enfoque estratégico no solo podría mantener la efectividad de los compuestos MOC en la inhibición del crecimiento bacteriano, sino que también puede llegar a optimizar su viabilidad económica para su implementación en diversas aplicaciones.

Tabla 19 – Actividad antimicrobiana de las muestras MOC con diferentes concentraciones de TiO<sub>2</sub> frente a las bacterias *E. coli* (gramnegativa) y *S. aureus* (grampositiva).

	Zona de Inhibición (mm)		
Muestra	Escherichia coli	Staphylococcus aureus	
MOC-0%TiO <sub>2</sub>	$ND^{a}$	$ND^{a}$	
MOC-1%TiO <sub>2</sub>	$ND^{a}$	$ND^{a}$	
MOC-3%TiO <sub>2</sub>	$7.33 \pm 12.70^{\rm a}$	$ND^{a}$	
MOC-5%TiO <sub>2</sub>	$21.67\pm0.58^{\text{b}}$	$ND^{a}$	
MOC-7%TiO <sub>2</sub>	$23.00 \pm 1.00^{\text{b}}$	$ND^{a}$	
MOC-10%TiO <sub>2</sub>	$23.67 \pm 1.53^{\text{b}}$	$ND^{a}$	
CONTROL (-)	$ND^{a}$	$ND^{a}$	
CONTROL (+)	$21.00{\pm}~0.00^{\text{b}}$	$46.67 \pm 1.53^{\text{b}}$	

Nota: los valores se dan como medias de desviaciones estándar (n=3). ND = no detectado. Los valores dentro de una columna con una letra común en superíndice significan que no son significativamente diferentes ( $p \ge 0,05$ ). Control (+) = amoxicilina al 0.05% y Control (-) = solución salina estéril al 0.85%.

#### 5.4.1 Mecanismo de la actividad fotocatalítica del MOC

Anteriormente, diversos grupos de investigación intentaron determinar qué proceso podría causar la inactivación microbiana a través de la fotocatálisis. Al principio, se propuso que era producto del agotamiento de la coenzima A por dimerización, lo que conllevaría a la posterior inhibición de los microorganismos [182,

183]. Sin embargo, hoy en día, la mayor parte de los reportes establecen que la inactivación microbiana se debe a la degradación de la membrana celular y al daño a la pared celular [68, 103, 180]. Se ha encontrado que el TiO<sub>2</sub> en sí mismo no tiene toxicidad sobre los microorganismos, pero cuando es irradiado por una fuente de luz apropiada, con una energía de radiación equivalente o mayor que su energía de banda prohibida, comienza a formarse la generación de pares electrón-hueco. Estos pares de electrones-huecos recién formados comienzan a migrar a la superficie del fotocatalizador e inician una serie de reacciones redox con la humedad circundante de la atmósfera que produce especies reactivas de oxígeno como el radical hidroxilo ('OH), el radical superóxido (' $O_2$ '), y el peróxido de Hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), los cuales se encargan de inhibir a los microorganismos [68]. Estas especies reactivas de Oxígeno interactúan con las bacterias hasta romper su membrana celular, continua hasta penetrar en su pared celular y después matan a los patógenos desde el interior. En otras palabras, los ROS juegan un papel crucial en la desinfección de los microorganismos [393], iniciando su objetivo con el componente externo de la bacteria, es decir, la pared y la membrana celular.

Según la composición y estructura de la pared celular, las bacterias se clasifican en bacterias grampositivas y gramnegativas. Las bacterias gramnegativas tienen una pared celular de triple capa con una membrana externa y una interna compuesta de una capa delgada de peptidoglicano, mientras que las bacterias grampositivas tienen solamente una capa de peptidoglicano más gruesa pero no una membrana externa [179]. Por otro lado, como la membrana bacteriana se considera un sitio de atracción de cationes metálicos, la diferencia de carga entre ambas membranas bacterianas y el óxido metálico provoca una atracción electrostática produciendo una acumulación de las ROS en la superficie de la bacteria, alterando la estructura de la pared celular, y permeabilizando la membrana celular. Las bacterias gramnegativas, como la *E. coli*, tienen una carga negativa mayor que las bacterias grampositivas (p. ej., *S. aureus*) y, por lo tanto, las interacciones electrostáticas son más fuerte en las cepas gramnegativas [394]. Como las bacterias gramnegativas tienen una interacción más fuerte con las especies ROS y una pared celular más delgada, es común encontrar varios estudios

que muestran que las bacterias grampositivas son más resistentes a la desinfección fotocatalítica que las bacterias gramnegativas [180].

Además, la mayoría de los estudios sobre la actividad antibacteriana del TiO<sub>2</sub> utilizaron luz ultravioleta para activar el proceso fotocatalítico [395]. La propia radiación UV por si sola puede provocar la muerte de los microorganismos en un proceso llamado fotólisis, y en este intervalo de luz es donde más se activa el TiO<sub>2</sub> induciendo a la generación de una mayor cantidad de especies oxidantes que posteriormente atacan a las bacterias. Ambas condiciones (interacciones de los ROS e intensidad de la luz) podrían ser los responsables de la actividad antimicrobiana superior en esos estudios. En esta investigación, sin embargo, se utilizó luz visible artificial para homologar la "luz solar natural". Con base en lo anterior y al hecho de que las bacterias grampositivas son más resistentes a la fotocatálisis, se podría explicar los nulos resultados obtenidos en la bacteria *S. aureus* observados en los primeros prototipos MOC fotocatalíticos (Figura 38).



Figura 38 – Fotografías de la actividad antimicrobiana de muestras MOC con 10 % de TiO<sub>2</sub> frente a (a) bacterias gramnegativas *E. coli* y (b) bacterias grampositivas *S. aureus*.

## 5.5 Conclusiones particulares de la caracterización y evaluación fotocatalítica de los prototipos MOC fotocatalíticos

En esta etapa se diseñaron, fabricación y caracterizaron de forma exitosa cementos de oxicloruro de Magnesio con propiedades fotocatalíticas, obteniendo resultados sobresalientes tanto en autolimpieza como en actividad antimicrobiana. Particularmente, se encontró que:

- Los primeros prototipos MOC fotocatalíticos exhibieron la fase 3, MgO y TiO<sub>2</sub> de acuerdo con los resultados por DRX. No se encontró ningún otro producto de hidratación al incorporar TiO<sub>2</sub> en el MOC; sin embargo, su incorporación condujo a una disminución en el porcentaje de la fase 3 y, por lo tanto, a una disminución en la resistencia a la compresión.
- La adición del TiO<sub>2</sub> en el MOC no tuvo impacto en su morfología ya que se observó una microestructura similar entre las muestras. Tampoco afectó significativamente la energía de banda prohibida.
- 3. Las pruebas de autolimpieza mostraron una alta eficiencia (>82%) en la eliminación de los contaminantes de la superficie del MOC al ser evaluadas en diferentes entornos. Estos resultados también demostraron que el MOC fabricado tiene una buena estabilidad fotocatalítica en un entorno de intemperismo acelerado.
- La adición de un mayor contenido de TiO<sub>2</sub> en las muestras MOC no tuvo un impacto significativo en la eficiencia autolimpiante.
- 5. El MOC fotocatalítico mostró actividad antimicrobiana contra la bacteria *E*. *coli* en muestras con  $\ge$  3%wt. de TiO<sub>2</sub>.

- Los diámetros de ZDI en las muestras mostraron valores muy cercanos entre sí (21.67±0,58, 23.00±1,0 y 23.67±1,53 mm, respectivamente) y ligeramente superiores al control positivo (21 mm).
- No se observó actividad antimicrobiana frente a la bacteria *S. aureus* en los primeros ensayos fotocatalíticos. Los diferentes resultados con ambas bacterias se atribuyeron a la estructura de la membrana y su pared celular, así como su interacción con especies ROS.
- Se recomienda utilizar un contenido de 3%wt. de TiO<sub>2</sub> en el MOC fotocatalítico, ya que en esta concentración se obtiene una buena actividad de autolimpieza y antimicrobiana con rendimientos aceptables y costos mínimos.

#### Capítulo 6

# Optimización de la actividad fotocatalítica y estabilidad del MOC

La baja resistencia a la humedad representa uno de los desafíos más significativos para la aplicación de manera masiva del cemento de oxicloruro de magnesio [24, 25, 304]. Esta limitación no solo afecta la durabilidad y estabilidad de las estructuras construidas con este material, sino que también restringe su aplicabilidad en una variedad de entornos y condiciones ambientales. Las estructuras expuestas a la intemperie, como puentes o paneles exteriores, podrían llegar a ser particularmente susceptibles a los efectos adversos de la humedad si se construyen con el MOC, lo que podría resultar en una degradación prematura y fallos estructurales. Como respuesta a esta problemática, se ha realizado un avance significativo en la investigación y análisis de diversos tipos de aditivos que ofrecen soluciones efectivas para mejorar la resistencia a la humedad del MOC [305]. Estos aditivos se han aplicado con el propósito específico de mitigar los efectos negativos del agua en el cemento, prolongando así su vida útil y buscando mejorar su rendimiento para aplicaciones prácticas.

Si bien la incorporación de estos aditivos ha brindado ciertas ventajas en términos de la estabilidad frente a la humedad del cemento MOC, varios estudios han

descuidado un aspecto de considerable relevancia en la discusión: la necesidad de contemplar el impacto de los aditivos en las demás propiedades del cemento como la resistencia mecánica, la durabilidad a largo plazo y la compatibilidad con los otros componentes del cementante [231]. Se ha documentado que algunos aditivos pueden llegar a aumentar la susceptibilidad del cemento a la abrasión, la erosión o la degradación química, lo que podría comprometer su integridad estructural con el tiempo [396]. Igualmente, la interacción entre el cemento y sus componentes internos puede verse afectada por la presencia de aditivos [397]. Esto podría dar lugar a problemas de falta de adherencia, aparición de fisuras o cambios en la composición, lo que podría comprometer la integridad estructural del material construido. Es posible que algunos aditivos, como el ácido fosfórico [293] o la CV [263], mejoren la estabilidad a la humedad del MOC, pero a expensas de su rendimiento mecánico, por lo que se requiere un equilibrio cuidadoso en su aplicación. En ese sentido, una evaluación del impacto de los aditivos en las propiedades mecánicas del MOC también debería ser un aspecto crítico en la investigación de estos materiales.

En esta investigación, la incorporación de aditivos al cemento MOC también puede llegar a tener un efecto considerable en el desempeño fotocatalítico y su capacidad para degradar contaminantes e inhibir microorganismos aéreos. Algunos aditivos pueden actuar como inhibidores o promotores de la actividad fotocatalítica de un cemento fotocatalítico dependiendo de su naturaleza [68, 398]. Por ejemplo, se ha demostrado que ciertos aditivos orgánicos, p.ej. el ácido fosfórico, pueden aumentar la adsorción de contaminantes sobre la superficie del cemento [309], lo que podría mejorar la eficiencia de los procesos fotocatalíticos al facilitar su degradación bajo la influencia de irradiación UV. Por otro lado, la adición de ciertos materiales inorgánicos, p.ej. la EAH, puede afectar la estructura y la composición del MOC [336], lo que a su vez podría alterar su actividad fotocatalítica. Es importante tener en cuenta que la actividad fotocatalítico puede llegar a depender de una serie de factores, incluida la composición del aditivo, la dosificación de los aditivos, la morfología de la superficie resultante y las condiciones ambientales [117, 399]. Por lo tanto, cualquier cambio en la formulación del cemento MOC debido a la incorporación de aditivos también debe ser cuidadosamente evaluado en términos de su impacto en la actividad fotocatalítica.

Un enfoque integral que considere tanto los aspectos mecánicos como los fotocatalíticos del MOC es fundamental para desarrollar materiales que sean efectivos en la degradación de contaminantes y la protección contra patógenos atmosféricos, sin comprometer su integridad estructural y estabilidad a la humedad. Para cumplir este objetivo, en el presente estudio se investigó el efecto de la incorporación de dos aditivos bastante prometedores como el AC y la CV en las propiedades mecánicas y fotocatalíticas del MOC. Estos compuestos han demostrado tener la capacidad de inhibir o retardar el proceso de hidrólisis que afecta al MOC, mejorando así su resistencia a la humedad y prolongando su vida útil [309, 315, 316, 329]. En los primeros ensayos, se constituyeron dos conjuntos de seis muestras duplicadas (24 muestras en total) con diferentes concentraciones de cada aditivo, además de un par de muestras sin aditivos para efectos de comparación. El objetivo primordial en estos primeros ensayos fue examinar posibles modificaciones en la composición, morfología y propiedades mecánicas al introducir estos aditivos por separado en el sistema MOC. Todas las muestras MOC elaboradas en este primer ensayo se realizaron manteniendo una relación molar de MgO/H2O de 5/14 y usando el reactivo MgO de la marca ARD, de acuerdo con lo establecido previamente. Posteriormente, en el segundo ensayo se llevó a cabo un diseño experimental multivariable que integró ambos aditivos simultáneamente, junto con el fotocatalizador, modificando además la relación molar MgO/H<sub>2</sub>O, con el fin de evaluar la influencia de todos los factores en las propiedades mecánicas, la estabilidad a la humedad y la eficiencia fotocatalítica del MOC. Todo esto con el objetivo de optimizar la formulación de un cementante fotocatalítico y estable.

#### 6.1 Efecto de la adición de ácido cítrico y ceniza volante al MOC

A continuación, se presenta el estudio de la caracterización química y física de las muestras MOC adicionadas con AC y CV. El objetivo primordial de este primer ensayo consistió en investigar el impacto individual de cada aditivo en el cemento, con el propósito de analizar potenciales alteraciones en la composición, morfología y propiedades mecánicas del MOC. Asimismo, se buscó identificar las concentraciones idóneas de AC y CV que conduzcan a la obtención de las propiedades más favorables en el MOC. Estos resultados resultaron muy importantes para la etapa posterior de esta investigación, la cual consistió en la optimización de la mezcla. Durante esta primera fase de experimentación, se analizaron dos grupos de muestras: la primera abarcando diversas dosificaciones de AC (0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 y 5.0 %wt.) y la segunda explorando distintas dosis de CV (1, 3, 5, 10, 15 y 20 %wt.). La nomenclatura designada para la identificación de las muestras consistió en MOC-AC% y MOC-CV%, donde los términos AC% y CV% representan el porcentaje en peso total de la muestra de ácido cítrico y ceniza volante, respectivamente. Los principales hallazgos se detallan a continuación.

### 6.1.1 Caracterización de las muestras MOC adicionadas con ácido cítrico y ceniza volante

Los difractogramas obtenidos de las muestras MOC adicionadas con AC y con CV se muestran en la Figura 39. Ambos difractogramas exhiben patrones de DRX muy similares entre sí y con la muestra de referencia, a pesar de las variaciones en el contenido y tipo de aditivo utilizado. En general, se identificó la fase 5 como la fase principal en ambos difractogramas, mostrando las reflexiones más importantes en 20  $= 11.70^{\circ}, 21.21^{\circ} \text{ y } 36.87^{\circ}, \text{ siendo estas las de mayor intensidad. Si bien se emplearon}$ dos tipos de aditivos distintos, uno orgánico (AC) y otro inorgánico (CV), en concentraciones variadas, no se observó la formación de nuevas fases minerales en el cemento MOC, lo que sugiere una notable estabilidad química del cementante frente a la inclusión de los aditivos. Sin embargo, es importante destacar que la ausencia de nuevas fases minerales no implica necesariamente que no haya cambios en la microestructura del cemento. Es posible que los aditivos ejerzan influencia en la cristalización, morfología o distribución de las fases presentes, lo que podría impactar en las propiedades finales del material. Esta observación se evidencia al examinar detenidamente los difractogramas. Por ejemplo, se observa que la intensidad de las reflexiones asociadas a la fase 5 tiende a decrecer conforme se incrementa la

concentración de la CV (Figura 39b), indicando una disminución en la proporción de dicha fase dentro de la matriz. Además, se observó un aumento en la reflexión del MgO en  $2\theta = 42.59^{\circ}$  en comparación con la muestra de referencia, lo que sugiere una mayor presencia de MgO residual en concentraciones bajas de aditivos, fenómeno que también disminuye con el incremento de la concentración del aditivo en el sistema cementante. Igualmente, la fase 5 se incrementa con la adición de AC, alcanzando su máxima intensidad en la muestra MOC con 1.0%wt. del aditivo, pero disminuye nuevamente al aumentar la dosis de AC en el sistema cementante (Figura 39a). Estos resultados sugieren que tanto la CV como el AC, en concentraciones bajas, favorecen la formación de la fase 5, debido probablemente a un mayor retardo en el tiempo de fraguado, lo que proporciona un período extendido para el desarrollo de esta fase. De ser así, podría postularse que la incorporación de una concentración baja de ambos aditivos podría ser la más adecuada para lograr los resultados más favorables en términos de las propiedades del cemento MOC.



Figura 39 – Difractogramas de las muestras MOC adicionadas con (a) ácido cítrico y (b) ceniza volante a distintos porcentajes en peso.

En cuanto a los resultados de FTIR obtenidos de las muestras MOC adicionadas con AC (Figura 40a) y CV (Figura 40b), se constató una escasa variación entre las muestras analizadas, a pesar de las modificaciones en el contenido porcentual de los aditivos incorporados. Esto se evidenció al observar un patrón muy similar entre ambos grupos de muestras MOC adicionadas y con la muestra MOC de referencia. En términos generales, se observaron las mismas bandas de absorción correspondientes al MOC, atribuidas a las moléculas de Mg(OH)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, MgCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O y MgCO<sub>3</sub>, como se había identificado previamente. No se detectó la aparición de nuevas bandas de absorción correspondiente a un nuevo compuesto con la introducción de los aditivos en las muestras. Estos resultados respaldan la estabilidad composicional observada en los difractogramas DRX y sugieren que los aditivos evaluados en este estudio pueden incorporarse al MOC sin alterar significativamente su composición química en el nivel molecular.



Figura 40 – Espectros FTIR de las muestras MOC adicionadas con (a) ácido cítrico y (b) ceniza volante con distintos porcentajes en peso.

Las imágenes SEM de las muestras MOC con AC (Figura 41a-c) y CV (Figura 41d-f) revelaron una morfología muy similar entre sí, independientemente de la dosificación empleada y el tipo de aditivo utilizado en la matriz cementante. En todas las muestras evaluadas, se observó una morfología compacta y densa, donde los cristales con una morfología tipo aguja, característica de la fase 5, estaban confinados principalmente en los microporos de las muestras. Posiblemente debido a que eran los pocos espacios disponibles donde esta fase podía crecer. Es plausible que la mayoría

de la fase 5 presente en las muestras se exhiba con una morfología de tipo "gel", la cual ha sido reportada previamente [231]. En algunas áreas presentes en las muestras MOC con CV, se identificaron cristales de la fase 5 con una morfología alterada, posiblemente como resultado de la influencia del aditivo inorgánico, el cual pudo haber modificado su estructura característica. La CV, al ser un subproducto de la combustión del carbón en plantas de energía, puede llegar a contener una variedad de compuestos químicos y minerales, como óxidos de Silicio, Aluminio y Hierro con distintas morfologías [400]. Estos componentes adicionales pueden interactuar con las fases presentes en el MOC durante su proceso de hidratación y formación de productos de hidratación, interfiriendo con la disposición espacial interna de los cristales, afectando así su estructura y morfología [309, 327, 328], pero sin llegar a crear una nueva fase mineral.



Figura 41 – (a-c) Imágenes SEM de las muestras MOC adicionadas con ácido cítrico y (d-f) con ceniza volante en diferentes dosificaciones.

### 6.1.2 Dureza superficial de las muestras MOC adicionadas con ácido cítrico y ceniza volante

Los datos obtenidos mediante las pruebas de nanoindentación se analizaron estadísticamente para corroborar si las diferencias observadas al añadir los diferentes aditivos resultaron significativas en las propiedades mecánicas del MOC, considerando un 95% de confianza y aplicando el método LSD de Fisher. De acuerdo con la Tabla 20, se observó que la dureza superficial de las muestras MOC fue

relativamente alta en presencia de bajos contenidos de AC, alcanzando valores de 202.37 y 239.90 MPa para las muestras con 0.2 y 0.5 %wt. de AC, respectivamente. Estos valores disminuyeron a medida que se aumentó el contenido del aditivo, aunque se registró un incremento nuevamente con el aumento del AC, alcanzando un valor máximo de 334.68 MPa (5%wt. AC). Los análisis estadísticos indicaron que las muestras con 0.2 y 0.5 %wt. de AC presentaron durezas significativas, al igual que las muestras con 1, 2 y 3%wt. de AC. Solamente la muestra MOC-AC5.0% mostró un valor en la dureza superficial promedio estadísticamente distinto. En el caso de las muestras con CV, se observó un incremento en la dureza superficial al aumentar el contenido de CV, alcanzando un valor máximo de 195.5 MPa. Sin embargo, la mayoría de las muestras presentaron medias similares , indicando que no existieron diferencias estadísticas significativas entre los valores analizados con este aditivo en el intervalo de concentraciones analizado (1-15%wt CV).

Tabla 20 – Dureza superficial de las muestras MOC con ácido cítrico y ceniza volante en distintas dosificaciones.

Muestras con	Dureza superficial	Muestras con	Dureza superficial
Ácido Cítrico	(MPa)	Ceniza Volante	(MPa)
MOC-AC0.2	$202.37 \pm 0.68^{a}$	MOC-CV01	$86.5\pm21.0^{\rm a}$
MOC-AC0.5	$239.90 \pm 50.90^{a}$	MOC-CV03	$76.66\pm12.72^{\rm a}$
MOC-AC1.0	$185.75\pm7.21^{\text{b}}$	MOC-CV05	$88.60\pm21.20^{\mathrm{a}}$
MOC-AC2.0	$181.20\pm26.9^{\text{b}}$	MOC-CV10	$95.09\pm12.10^{\rm a}$
MOC-AC3.0	$109.22 \pm 10.20^{b}$	MOC-CV15	$127.60 \pm 81.70^{\rm a,b}$
MOC-AC5.0	$334.68\pm6.47^{c}$	MOC-CV20	$195.5\pm24.10^{\text{b}}$

Nota: los valores se dan como medias de desviaciones estándar (n=2). Valores dentro de una columna con una letra en superíndice común significa que no son significativamente diferentes ( $p \ge 0.05$ ). AC significa ácido cítrico y el valor numérico representa su por ciento en peso. CV significa ceniza volante y el valor numérico representa su por ciento en peso.

Por su parte, se construyeron gráficos de intervalos para analizar las diferencias de las medias obtenidas en la dureza superficial de los materiales (Figura 42). En el gráfico de intervalos correspondiente a las muestras MOC con AC (Figura 42a), se constató que las medias para dosis de 1.0%, 2.0% y 3.0% no difirieron significativamente entre sí, ya que sus intervalos se traslaparon, al igual que las

muestras con 0.2% y 0.5% wt., las cuales fueron similares entre sí, pero diferentes a las demás dosis. Únicamente la muestra con una dosis del 5.0% en AC demostró una diferencia estadística con respecto a las demás, al no traslaparse con las medias de éstas. Por otro lado, al examinar la gráfica de intervalos de dureza en relación con las distintas dosis de CV, se observó que todos los intervalos de medias se traslaparon, indicando que no hubo una diferencia estadística significativa entre las medias analizadas. Aunque se notó un aumento en la dureza promedio conforme aumentaba el contenido de CV (Figura 42b).



La desviación estándar agrupada se utilizó para calcular los intervalos.

Gráfica de intervalos de Dureza superficial vs. Porcentaje de ceniza volante 95% IC para la media



La desviación estándar agrupada se utilizó para calcular los intervalos.

Figura 42 – Diagrama de intervalos de Dureza superficial promedio *vs*. porcentaje de ácido cítrico y (b) Gráfico de intervalos de Dureza superficial promedio *vs*. porcentaje de ceniza volante.

Capítulo 6

En resumen, se evaluó el efecto de la incorporación de los aditivos AC y CV en el MOC. Los resultados por DRX revelaron que no hubo formación de nuevas fases minerales en el cementante, independientemente de la naturaleza y concentración del aditivo. Sin embargo, se encontró que, en concentraciones bajas de ambos aditivos, se favoreció la formación de la fase 5. La dureza superficial presentó un comportamiento opuesto en función del tipo de aditivo: para el AC, la dureza superficial fue mayor en concentraciones bajas y tendió a disminuir con el aumento del contenido del aditivo, mientras que, para el CV, se apreció un incremento en la dureza superficial al aumentar su concentración, aunque no mostraron diferencias estadísticas significativas entre ellas. Diversos estudios han reportado que la resistencia a la compresión del MOC se mantiene sin cambios cuando la dosis del CV es baja (~5-10%wt.) [266, 307, 325-327, 329]. Una mayor proporción a la recomendada, disminuye la resistencia a la compresión [263]. Con base en esta información y a lo obtenido en este estudio, se empleará una concentración igual o menor al 5%wt. de CV para el proceso de optimización del MOC. Por otro lado, se ha demostrado que la eficiencia del AC en el MOC depende directamente de la cantidad añadida, siendo la proporción más recomendada entre 0.5 a 2%wt. [311]. Un aumento del aditivo da como resultado una pérdida de la resistencia a la compresión [315]. El análisis estadístico realizado en este estudio no mostró diferencias significativas entre las muestras MOC con concentraciones de AC del 1 a 3%wt. Por lo tanto, considerando los aspectos de costo y rendimiento, se propuso emplear una concentración de 1%wt. de AC. Esta proporción ha sido sugerida previamente como la más adecuada para estabilizar los productos de hidratación del MOC [310]. Por lo que se seleccionará esta dosis como base para la siguiente etapa de investigación.

### 6.2 Optimización de la formulación del MOC fotocatalítico para lograr una alta eficiencia fotocatalítica y estabilidad a la humedad

Una vez que se exploró e identificó el efecto de los aditivos AC y CV en las propiedades del MOC, se implementó un diseño de experimento factorial 3x2x3 que integró ambos aditivos de forma simultánea. Además, se introdujo un nuevo factor en la ecuación: la modificación de la relación molar MgO/H<sub>2</sub>O (M/H). Este diseño experimental más sofisticado permitió evaluar de manera integral la influencia de todos estos factores en las propiedades del MOC, abarcando aspectos químicos, composicionales, morfológicos, mecánicos, de estabilidad a la humedad y de eficiencia fotocatalítica.

El objetivo último de esta etapa residió en la optimización de la formulación del cementante, buscando alcanzar un equilibrio idóneo entre una alta estabilidad a la humedad y una elevada eficiencia fotocatalítica del MOC. Con este fin en mente, se incorporó la combinación de ácido cítrico y cenizas volantes en el MOC fotocatalítico, explorando diferentes porcentajes de cada aditivo (AC = 0 y 1%wt. y CV = 0, 3 y5%wt.) para identificar la combinación óptima y buscando sinergias entre estos aditivos que potencien las propiedades deseadas. Además, se modificó la relación molar M/H (5/13, 5/14 y 5/15) durante la fabricación de las muestras, buscando comprender su influencia en las propiedades del material adicionado. En todas las muestras del experimento se empleó un 3%wt. de TiO2 como fotocatalizador. Las muestras MOC se identificaron con la nomenclatura específica: MOC-(%AC, %CV, M/H), donde %AC y %CV representan el porcentaje en peso de ácido cítrico y ceniza volante incorporadas en el MOC, respectivamente. Por su parte, M/H representa la relación molar de MgO/H<sub>2</sub>O utilizada durante la fabricación de las muestras MOC. Esta nomenclatura permitió una identificación clara y precisa de cada muestra para el análisis y comparación de sus propiedades.

### 6.2.1 Caracterización y análisis de las muestras MOC del diseño de experimentos

De acuerdo con los difractogramas mostrados en la Figura 43, las muestras MOC mostraron patrones de difracción muy similares entre sí a pesar de la variación en el contenido de los aditivos y la relación molar M/H. Se identificó que la fase 5 (ICDD: 00-007-0420) fue el principal y único producto de hidratación del MOC. De manera consistente con los resultados previos, no se observó la formación de nuevos compuestos cristalinos, a pesar de las variaciones en el porcentaje de AC y CV empleadas en el experimento. Estos resultados indican que aún con la combinación simultánea de ambos aditivos en el cemento MOC, la composición de los productos de hidratación parece no verse afectada (al menos considerando el límite de detección de esta técnica, 5%wt.). La presencia de TiO<sub>2</sub>, manifestada por pequeñas reflexiones en  $2\theta = 25.35^{\circ}$ ,  $48.07^{\circ}$ ,  $53.92^{\circ}$  y  $55.11^{\circ}$  (ICDD: 00-021-1272) tampoco pareció afectar significativamente la composición del MOC adicionado cuando es combinado con los demás aditivos. Estos resultados sugieren que los componentes principales del MOC no reaccionan con los aditivos incorporados, lo cual otorga una ventaja sobre otros cementantes al no modificar su composición y, por consiguiente, al no alterar sustancialmente sus características mecánicas. Además, tanto el AC como la CV parecen favorecer la formación de la fase 5 como producto principal de hidratación del cemento MOC, la cual como se había establecido anteriormente, provoca que este obtenga las mejores propiedades reológicas en el material y, por consiguiente, un producto de mayor calidad y durabilidad [311, 329]. Este análisis reafirma la estabilidad composicional del MOC frente a la adición de hasta tres aditivos simultáneamente (AC, CV y  $TiO_2$ ) y subraya su potencial para la mejora de las propiedades del cemento. Sin embargo, el tamaño del cristalito de las muestras MOC del diseño de experimento mostró una tendencia decreciente con el aumento de la relación molar M/H. Por ejemplo, el tamaño del cristalito pasó de 31 nm para la muestra MOC-(0, 0, 5/13) a 6 nm para la muestra MOC-(0, 0, 5/15) (Figura 43c), es decir, se observó una disminución de casi el 80% de su tamaño con respecto a la muestra usada como referencia. Estos resultados sugieren que la morfología en forma



de aguja de la fase 5 tiende a reducir su tamaño conforme aumentó el contenido de agua.

Figura 43 – Difractogramas de las muestras MOC del diseño de experimento, agrupadas de acuerdo con su relación molar (a) MgO/H<sub>2</sub>O = 5/13, (b) MgO/H<sub>2</sub>O = 5/14 y (c) MgO/H<sub>2</sub>O = 5/15. Leyenda dentro de los paréntesis: [%AC, %CV, MgO/H<sub>2</sub>O]. C = tamaño de cristalito.

Al observar los espectros FTIR de las diferentes muestras MOC del experimento, se pudo apreciar un patrón similar en cada uno de ellos, a pesar de las variaciones en los factores establecidos en el diseño experimental (Figura 44). Esto fue coherente con los resultados del análisis de DRX presentados anteriormente. En general, se pudo observar en los diagramas bandas de absorción pertenecientes a los

compuestos de: Mg(OH)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, MgCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O y MgCO<sub>3</sub>, las cuales son típicos en las muestras MOC [313, 325, 383]. La similitud de los espectros FTIR de las diferentes muestras MOC indicó que la incorporación de AC, CV y TiO<sub>2</sub> no afectó significativamente el proceso de hidratación.



Figura 44 – Espectros FTIR de las muestras MOC del diseño de experimento, agrupadas de acuerdo con su relación molar (a) MgO/H<sub>2</sub>O = 5/13, (b) MgO/H<sub>2</sub>O = 5/14 y (c) MgO/H<sub>2</sub>O = 5/15.

Las imágenes SEM revelaron una marcada similitud en las microestructuras de todas las muestras MOC del diseño de experimentos (Figura 45). Predominó la morfología característica en forma de aguja asociada con la fase 5 en la mayoría de las

muestras estudiadas e identificada como el principal producto de hidratación, de acuerdo con el análisis de DRX. A pesar de las variaciones en los porcentajes de AC, CV y TiO<sub>2</sub>, no se observaron cambios significativos en la microestructura de las muestras MOC. No obstante, cabe destacar que la morfología en forma de aguja de la fase 5 se volvía menos predominante con el incremento de la relación molar M/H. En contraste, las estructuras en forma de gel se volvían más comunes, generando una morfología más densa y compacta en el grupo de muestras MOC con relación molar M/H igual a 5/15 (Figura 45e, f). El aumento de la relación molar M/H se asoció con un incremento en el contenido de agua durante su preparación, lo que probablemente favoreció la formación de estructuras tipo gel en la fase 5 y una menor prevalencia de la morfología en forma de aguja [382], lo que contribuyó a las características microestructurales observadas. Esto también podría ser una explicación para la disminución del tamaño del cristalito de la fase a medida que aumentaba la relación molar M/H, como se observó en los difractogramas.



Figura 45 – Imágenes SEM de las muestras MOC del diseño de experimentos : (a) MOC-(0, 3, 5/13), (b) MOC-(1, 5, 5/13), (c) MOC-(0, 5, 5/14), (d) MOC-(1, 0, 5/14), (e) MOC-(1, 3, 5/15) y (f) MOC-(1, 5, 5/15).

Los resultados del análisis de nanoindentación (Figura 46) revelaron que la dureza superficial de las muestras MOC elaboradas siguiendo el diseño de experimentos fue notablemente mayor (entre 459 a 330 MPa) en aquellos especímenes con una relación molar M/H de 5/13 (Figura 46a). Estos valores de dureza superficial, comparativamente más altos, se atribuyeron a una mayor abundancia de la fase 5 con morfología tipo aguja, como se observó mediante el análisis SEM (Figura 45a, b). En

contraste, se observó una disminución general de la dureza superficial de las muestras MOC en paralelo con una menor presencia de la morfología tipo aguja de la fase 5. Esta correlación fue evidente en los resultados de los ensayos de nanoindentación, en los que se registraron valores moderadamente inferiores, entre 330 MPa y 233 MPa, para las muestras MOC con una relación molar M/H de 5/14 (Figura 46b). La fase 5 con morfología tipo aguja es conocida por su excepcional dureza, particularmente cuando estos cristales tienden a entrecrecer y entrelazarse, formando una red continua [239, 244]. Sin embargo, a medida que disminuye la presencia de esta morfología particular, también lo hacen las propiedades mecánicas generales del MOC [244]. Este fenómeno queda ejemplificado por las muestras MOC con una relación molar M/H de 5/15, las cuales presentaron los valores de dureza superficial comparativamente más bajos (entre 308 y 208 MPa) (Figura 46c). El análisis estadístico reveló que no existió una diferencia significativa entre los valores medios de la dureza superficial de las muestras MOC con aditivos, pertenecientes al grupo con una relación molar M/H de 5/15 (Figura 46c). Esto sugiere una consistencia estadística en las propiedades mecánicas dentro de este grupo, independientemente del tipo y cantidad de aditivo utilizado. En contraposición, el grupo de muestras MOC con la relación molar más baja (M/H = 5/13) mostró diferencias significativas en los valores de dureza superficial, dependiendo de la presencia y variación del aditivo empleado (Figura 46a). Estos resultados indicaron que, conforme se aumentaba la relación molar M/H, el impacto de los aditivos tendía a ser cada vez menor en las propiedades mecánicas del MOC. En ese sentido, aunque el AC y la CV pueden modificar las propiedades del MOC, su impacto se vuelve secundario cuando la relación molar M/H es alta. Con base en todo lo anterior, se estipula que el comportamiento mecánico de las muestras MOC estuvo principalmente controlado más por la relación molar M/H que, por la presencia de CV o AC, dado que este factor fue el principal determinante para la formación ya sea de la morfología tipo aguja o tipo gel en el producto de hidratación del MOC.



Figura 46 – Dureza superficial de las muestras MOC del diseño de experimentos. Las muestras están agrupadas de acuerdo con su relación molar (a) MgO/H<sub>2</sub>O = 5/13, (b) MgO/H<sub>2</sub>O = 5/14 y (c) MgO/H<sub>2</sub>O = 5/15. Las medias que no comparten una letra en común en superíndice son significativamente diferentes.

El área superficial (S<sub>BET</sub>), el tamaño promedio de poros (D<sub>PORE</sub>) y el volumen total de poros (V<sub>PORE</sub>) de las muestras MOC se determinaron mediante el análisis de sus isotermas de adsorción-desorción de Nitrógeno. Los resultados se muestran en la Tabla 21. Los resultados de área superficial revelaron que el grupo de muestras MOC con la menor relación molar (M/H = 5/13) exhibió las áreas superficiales más altas (S<sub>BET</sub> = 328-118 m<sup>2</sup>/g). En contraste, las muestras MOC fabricadas con la relación molar más alta (M/H = 5/15) mostraron los valores más bajos de área superficial (68-6 m<sup>2</sup>/g). Esta observación es consistente con las imágenes de SEM donde se apreció una disminución en la presencia y tamaño de la morfología en forma de aguja a medida que aumentaba la relación molar M/H, lo que resultó en una morfología más compacta y menos porosa para este grupo de muestras de MOC (con M/H = 5/15). Con relación al volumen de poro, se observó que las muestras con la relación molar más alta (M/H = 5/15) exhibieron valores más bajos (0.06 - 0.11 cm<sup>3</sup>/g). Este fenómeno podría atribuirse a que una mayor relación molar M/H conlleva a la formación de una morfología tipo gel en lugar de una morfología en forma de aguja, lo que resulta en una menor disponibilidad de espacio para los poros, manifestándose en un volumen de poro reducido. Además, se encontró que una relación molar M/H más alta (5/15) se correlacionó con un aumento en el tamaño de poro (8.19 -18.88 Å), particularmente en las muestras con un mayor contenido de CV (5%wt.). Es posible que un alto contenido de CV haya contribuido al aumento del tamaño de poro al proporcionar sitios de nucleación adicionales para la formación de la poros [328, 340, 401]. Este es un factor importante para considerar, ya que la reducción de la porosidad puede potenciar la resistencia al agua al dificultar la penetración de la humedad al interior de las estructuras de MOC, evitando alteraciones irreversibles en sus fases hidratadas y preservando así la integridad de sus estructuras de una manera mucho más efectiva.

Muestra MOC	Área Superficial S <sub>BET</sub> (m²/g)	Tamaño de Poro Promedio D <sub>PORE</sub> (nm)	Volumen de Poro Total V <sub>PORE</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
MOC-(0, 0, 5/13)	328.8	0.52	0.09
MOC-(0, 3, 5/13)	118.9	1.91	0.11
MOC-(0, 5, 5/13)	12.1	8.46	0.05
MOC-(1, 0, 5/13)	317.6	1.32	0.21
MOC-(1, 3, 5/13)	141.0	4.67	0.33
MOC-(1, 5, 5/13)	39.7	5.32	0.11
MOC-(0, 0, 5/14)	185.8	11.96	0.05
MOC-(0, 3, 5/14)	9.2	2.35	0.22
MOC-(0, 5, 5/14)	12.8	11.34	0.07
MOC-(1, 0, 5/14)	25.9	2.04	0.03
MOC-(1, 3, 5/14)	9.9	6.75	0.03
MOC-(1, 5, 5/14)	55.1	2.85	0.08
MOC-(0, 0, 5/15)	15.7	8.19	0.06
MOC-(0, 3, 5/15)	15.9	12.21	0.10

Tabla 21 – Área superficial, tamaño de poro promedio y volumen de poro total de las muestras MOC fotocatalíticas con ácido cítrico y ceniza volante a distintas concentraciones.

MOC-(0, 5, 5/15)	6.3	18.88	0.06
MOC-(1, 0, 5/15)	21.6	10.63	0.11
MOC-(1, 3, 5/15)	68.4	2.73	0.09
MOC-(1, 5, 5/15)	12.3	10.77	0.07

### 6.2.2 Ensayos de la estabilidad a la humedad de las muestras MOC fotocatalíticas

Los ensayos de estabilidad a la humedad en las muestras MOC fotocatalíticas del diseño de experimentos se llevaron a cabo colocando las muestras cementantes dentro de una cámara de intemperismo acelerado para ser expuestas a un ambiente de condensación continua y siguiendo las directrices establecidas por la norma ISO 6270-1:2017. Para evaluar la estabilidad a la humedad se midió la dureza superficial de las muestras MOC por pruebas de nanoindentación antes y después de haber sido expuestas a dichas condiciones. Realizado lo anterior, se calculó el Coeficiente de Estabilidad a la Humedad (CEH), donde un coeficiente cercano a 1 significa que la muestra MOC presentó una buena estabilidad en condiciones de alta humedad. Los valores CEH calculados se presentan en la Figura 47. Analizando los diagramas se aprecia que los CEH más bajos (0.32 - 0.36) corresponden con las muestras MOC que no contenían AC y que además presentaban una relación molar baja (M/H = 5/13), mientras que las muestras con presencia de este aditivo mostraron CEH relativamente más altos (0.59 - 0.69) en este mismo grupo (Figura 47a). Estos resultados demuestran que el AC ayudó a mejorar la resistencia a la humedad de las muestras MOC. Para las muestras MOC con relación molar de M/H = 5/14, el CEH disminuyó conforme aumentó el contenido de CV, mientras que volvió a incrementarse al incorporarle el AC (Figura 47b). Por su parte, los CEH más altos se reportaron para las muestras MOC con relación molar en M/H = 5/15 (Figura 47c), con un intervalo de valores superiores al 0.7 para la mayoría de las muestras. También, este último grupo no mostró una diferencia estadísticas significativa en cada una de las muestras MOC elaboradas, de acuerdo con el método LSD de Fisher. Como se observó en las imágenes por SEM, las muestras MOC con relaciones M/H bajas (5/13) exhibieron una mayor presencia de la

fase 5 con morfología tipo aguja. Si bien esta configuración estructural es reconocida por conferir al MOC propiedades mecánicas superiores, como mayor resistencia a la compresión y dureza superficial [239, 244], también puede llegar a generar una mayor porosidad y presencia de huecos en la matriz, tal y como lo confirmaron los resultados BET para estas muestras. Esta porosidad incrementada proporciona una mayor susceptibilidad a la incorporación de humedad en el sistema cementante, dado que los poros y huecos actúan como sitios preferenciales para la absorción de agua. Por su parte, los prototipos MOC con alta relación molar (M/H = 5/15) se caracterizaron por una mayor presencia de la morfología tipo gel de la fase 5. Esta particularidad microestructural posiblemente contribuyó significativamente a cubrir muchas de las aperturas intersticiales. Como consecuencia, se favoreció la formación de una matriz notablemente más compacta que pudo haber limitado la infiltración de humedad en el interior del MOC, evitando así alteraciones en su composición y estructura. Este fenómeno podría explicar la cierta estabilidad alta observada en las propiedades mecánicas de estas muestras, con cambios mínimos, en comparación con los demás grupos de muestras MOC del experimento.



Figura 47 – Coeficiente de estabilidad a la humedad (CEH) de los prototipos MOC fotocatalíticos. Grupo de prototipos MOC con relaciones molares MgO/H<sub>2</sub>O de: (a) 5/13, (b) 5/14 y (c) 5/15. Las medias que no comparten una letra en común en superíndice son significativamente diferentes.

De acuerdo con la caracterización de estos cementos, se determinó que la microestructura de las muestras fue notablemente influenciada por la relación molar M/H, evidenciando una microestructura más compacta en las muestras con una proporción molar M/H = 5/15. Este fenómeno se atribuyó al proceso de hidratación y a la interacción entre las moléculas de agua y los componentes reactivos del MOC. Cuando se agrega H<sub>2</sub>O al MgO, se inicia la hidratación dentro del sistema cementante, resultando en la formación de hidróxido de Magnesio [Mg(OH)<sub>2</sub>]. Esta reacción, exotérmica, prosigue al reaccionar el Mg(OH)<sub>2</sub> con el MgCl<sub>2</sub>, originando inicialmente un compuesto gelatinoso conocido como gel de hidróxido de Magnesio-cloruro, el cual evoluciona posteriormente hacia una estructura similar a una aguja cuando los componentes reactivos están en una proporción óptima (ej. MgO/H<sub>2</sub>O = 5/13) [382].

Sin embargo, la presencia de agua adicional en el sistema MOC proporciona más humedad para que ocurran las reacciones de hidratación y facilita el desarrollo de una mayor cantidad de la fase tipo gel. El agua adicional promueve la disolución del MgO y aumenta la disponibilidad de  $Mg(OH)_2$ , que luego reacciona con el  $MgCl_2$  para formar una estructura más "gelatinosa" de las fases hidratadas. Esto se debe a que el agua actúa como solvente para los iones de magnesio y cloruro en el sistema de MOC, permitiendo que dichos iones se muevan con mayor libertad y formen estructuras más grandes y complejas [26, 256, 304]. Estas fases tipo gel contribuyen a las propiedades mecánicas del MOC, al llenar los espacios entre los cristales y proporcionar cohesión, lo que resulta en una buena resistencia estructural y una mayor resistencia al agua. Aunque investigaciones previas han señalado que un mayor contenido de agua podría afectar adversamente las propiedades del MOC, causando contracción, menor resistencia y durabilidad reducida [242, 256, 259, 381]. Por lo tanto, se recomienda mantener un contenido de agua equilibrado en la formulación y mezcla del MOC para obtener el comportamiento reológico deseado. Con base en estos resultados, la relación molar M/H de 5/15 podría considerarse una elección adecuada para lograr un rendimiento mecánico óptimo y una alta estabilidad a la humedad en el MOC.

Por otro lado, según reportes recientes, el AC desempeña un papel crucial en la mejora de la resistencia al agua en el MOC a través de diversos mecanismos [310, 311]. En primer lugar, (a) el AC puede generar una capa protectora en las superficies de las fases cristalinas del MOC. Esta capa está compuesta por citrato de Magnesio  $(C_{12}H_{10}Mg_3O_{14})$  que es un compuesto poco soluble en agua [310]. Al entrar en contacto con el MOC, el citrato de Magnesio se disuelve y forma una película delgada sobre la superficie del cristal. Esta película evita que más agua penetre en la estructura de la fase hidratada, ayudando a protegerla de los efectos dañinos de la humedad. [311]. Al mismo tiempo, (b) el AC actúa como agente quelante, formando compuestos complejos con iones metálicos (p. ej., Mg<sup>2+</sup>) presentes en el sistema MOC y disminuyendo su velocidad de hidratación. Este proceso de quelación reduce la disponibilidad de iones de Magnesio en el sistema MOC, evitando que reaccionen con el agua. Como resultado, el MOC tarda más en hidratarse, lo que le da más tiempo

para desarrollar y mantener su resistencia. Además, el AC puede participar en reacciones químicas con los componentes del MOC, óxido de Magnesio o cloruro de Magnesio, lo que conduce a la formación de compuestos insolubles o complejos estables [315]. Estas reacciones ayudan a estabilizar la matriz de MOC y minimizar la susceptibilidad del cemento a la degradación inducida por el agua. Por último, (c) se ha observado que concentraciones elevadas de AC (>5%wt.) pueden alterar la microestructura del MOC, generando matrices más densas y compactas, reduciendo la porosidad interconectada en el material. Esta microestructura podría limitar la penetración de la humedad a componentes más reactivos del sistema MOC, manteniendo así su composición y estructura [310, 311, 316]. En la Figura 48, se muestra un esquema comparativo de los mecanismos presentes debido a los efectos del AC y CV en la estabilidad a la humedad del MOC optimizado en contra de un MOC convencional.



Figura 48 – Esquemas que muestran los efectos de los aditivos (CV y AC) en la estabilidad a la humedad de un MOC optimizado en comparación con un MOC convencional. (a) en un MOC convencional, la humedad penetra a través de los microporos presentes en la matriz del cementante. (b) la humedad una vez adentro, empieza a afectar a las fases cristalinas disminuyendo su calidad. (c) en un MOC optimizado, la humedad cae sobre la superficie del cementante. (d) Sin embargo, la humedad no penetra, sino que permanece en el exterior debido a que la CV, junto con una fase cristalina tipo gel, rellenaron los microporos.
Además, la fase cristalina permanece recubierta por citrato de magnesio, el cual es insoluble en agua, reforzando su resistencia a la humedad.

En conclusión, el efecto combinado de la capa delgada de recubrimiento, el proceso de quelación y las reacciones químicas facilitadas por el AC, además de la modificación microestructural causada por la relación molar M/H, han dado como resultado una mayor estabilidad frente a la humedad del MOC. Se estima que la presencia tanto del AC como de una relación molar M/H alta (5/15) podría mitigar la degradación y disolución de las fases cristalinas del MOC, conservando la integridad estructural y las propiedades mecánicas cuando se expone a condiciones continuas de alta humedad.

### 6.2.3 Eficiencia autolimpiante de las muestras MOC del diseño de experimentos

La capacidad de autolimpieza de las muestras MOC fotocatalíticas obtenidas mediante el diseño de experimentos multivariable fue evaluada mediante la eliminación fotocatalítica del tinte RB5 dentro de una cámara de intemperismo acelerado y bajo irradiación solar simulada. En general y de acuerdo con los resultados obtenidos, todas las muestras MOC del diseño de experimento exhibieron altas eficiencias en la actividad autolimpiante contra el colorante modelo (Figura 49). En particular, las muestras MOC fotocatalíticas sin AC ni CV alcanzaron eficiencias de autolimpieza del hasta un 100%, incluso después de dos ciclos de exposición acelerada. Las muestras MOC fotocatalíticas que contenían 1%wt. de AC (sin CV), también presentaron un alto rendimiento de autolimpieza, eliminando hasta el 99% del colorante RB5 después de tres ciclos de evaluación. Todo lo anterior independientemente de la relación molar M/H empleada para la fabricación del cementante. Sin embargo, cuando se adicionó CV a la mezcla, ésta pareció tener un efecto negativo en la eficiencia de autolimpieza, registrando una reducción significativa de hasta un 65% en la remoción del colorante, especialmente en las muestras MOC del diseño de experimento que presentaban altos porcentajes de CV en la mezcla ( $\geq$ 5%wt.).


Figura 49 – Eficiencia de autolimpieza en la remoción del RB5 de los prototipos MOC fotocatalíticos con ácido cítrico y ceniza volante a distintas concentraciones. Relación molar MgO/H<sub>2</sub>O igual a: (a) 5/13, (b) 5/14 y (c) 5/15.

A primera instancia, parece ser que la incorporación de CV en el MOC fotocatalíticos podría tener implicaciones negativas en su capacidad de fotodegradación, y aunque varias razones han sido sugeridas en investigaciones previas, se requieren aún más estudios para una comprensión precisa [116, 402, 403]. Algunas posibles causas a la disminución de la eficiencia fotocatalítica del MOC incluyen la presencia de impurezas en las cenizas volantes que dispersan la luz incidente, reduciendo la cantidad de luz disponible y, por lo tanto, la eficiencia de las reacciones fotocatalíticas. Además, la adición de cenizas volantes puede dar lugar a la formación de una capa en la superficie del fotocatalizador, bloqueando fisicamente el acceso de las moléculas del colorante al fotocatalizador, afectando su adsorción y degradación. También, la presencia de CV podría afectar la porosidad y la textura superficial del MOC, dificultando la interacción entre la luz y el material, lo que a su

vez se traduce en una menor eficiencia fotocatalítica. El análisis BET de estas muestras se presentó en la Tabla 21, y en esta se pudo apreciar que el área superficial de las muestras MOC del diseño de experimento tiende a decrecer conforme aumenta el contenido de CV. Posiblemente debido a que la CV rellenó los microporos presentes en el MOC, disminuyendo así el área superficial.

Por otro lado, la incorporación de cenizas volantes en el cemento MOC ofrece beneficios medioambientales y sustentables. Este subproducto de la combustión de carbón puede proporcionar una solución sostenible para reutilizar el material de desecho industrial y preservar suelos destinados a vertederos [404]. Además, reduce el consumo de energía durante el proceso de fabricación del MOC, generando ahorros energéticos y minimizando el impacto ambiental [405]. También contribuye a la conservación de recursos finitos al reducir la necesidad de materias primas, disminuyendo así el impacto ambiental asociado con su extracción, procesamiento y transporte [406]. Las cenizas volantes pueden mejorar la durabilidad del cemento MOC, prolongando la vida útil de las estructuras y reduciendo el consumo de recursos y la generación de desechos [407]. Aunque el uso de cenizas volantes es esencial para razones ambientales y de sostenibilidad, se sugiere un contenido moderado del 3%wt. para mantener un equilibrio entre eficiencia autolimpiante y propiedades mecánicas.

## 6.2.4 Optimización de la eficiencia autolimpiante y la estabilidad a la humedad del MOC fotocatalítico

Con base en lo anterior, se llevó a cabo una optimización estadística para el diseño y fabricación de muestras MOC con alta eficiencia fotocatalítica y mejorada estabilidad ante la humedad. Se establecieron dos variables de respuesta: (i) el coeficiente de estabilidad a la humedad y (ii) la eficiencia fotocatalítica en autolimpieza, mediante el estudio de tres factores independientes: (1) la relación molar MgO/H<sub>2</sub>O (H/M), (2) el porcentaje de ácido cítrico (%AC) y (3) el porcentaje de ceniza volante (%CV). El objetivo principal consistió en maximizar las dos variables de respuesta en el MOC fotocatalítico, con la finalidad de desarrollar una mezcla cementante optimizada que incluya los tres aditivos estudiados: AC, CV y TiO<sub>2</sub>. Para

esto, se analizó en primera instancia el análisis de varianza (ANOVA), el diagrama de Pareto y la gráfica de efectos principales de cada variable de respuesta. Estos resultados se obtuvieron mediante la aplicación del *software* estadístico Minitab19<sup>®</sup>.

En la Tabla 22 se presenta los resultados del ANOVA para el CEH, donde se observa que el factor relación molar M/H resultó significativo para el CEH (valor-p = 0.030), indicando que este factor ejerció una considerable influencia en la variable de respuesta. En contraste, los factores %AC y %CV no presentaron ninguna significancia estadística dentro del rango de valores evaluado, ya que sus valores p superaron el nivel de significancia preestablecido ( $\alpha = 0.050$ ). De igual manera, las interacciones dobles entre los factores no resultaron significativas, evidenciando que ninguna de ellas ejerció un efecto crucial sobre el CEH bajo el rango de valores estudiados. Estos resultados confirman que la relación molar M/H desempeñó un papel fundamental en el desarrollo de la resistencia a la humedad. Por otro lado, la ausencia de una significancia estadística en las interacciones dobles apunta a que los efectos de los tres factores (AC, CV y M/H) sobre el CEH debieron de actuar de manera independiente, sin que hubiera existido una interacción sinérgica o antagonista entre ellos. Esto último sugeriría que la optimización de la composición del MOC fotocatalítico podría abordarse mediante el ajuste individual de cada factor, sin necesidad de buscar interacciones sinérgicas complejas, principalmente mediante porcentajes bajos de cada aditivo.

Análisis de Varianza: Coeficiente de estabilidad a la humedad					
Fuente	GL	SC Ajuste.	MC Ajuste.	Valor F	Valor p
Modelo	13	0.409048	0.031465	2.88	0.158
Lineal	5	0.266261	0.053252	4.88	0.075
M/H	2	0.208769	0.104384	9.56	0.030
%AC	1	0.055283	0.055283	5.06	0.088
%CV	2	0.002209	0.001105	0.10	0.906
Interacciones de 2 términos	8	0.142787	0.017848	1.64	0.334
M/H*%AC	2	0.069104	0.034552	3.17	0.150
M/H*%CV	4	0.041100	0.010275	0.94	0.523
%AC*%CV	2	0.032584	0.016292	1.49	0.328
Error	4	0.043661	0.010915		
Total	17	0.452709			

Tabla 22 – ANOVA de	las muestras MOC fotocatalíticas	considerando como variable de
respu	esta el coeficiente de estabilidad a	a la humedad.

GL: grados de libertad. SC ajuste: suma de cuadrados del ajuste. MC ajuste: media cuadrática del ajuste. Valor F: proviene del nombre de la distribución F, es una distribución de probabilidad continua. Valor p: es una medida de la evidencia contra la hipótesis nula.

Analizando el diagrama de Pareto para el coeficiente de estabilidad a la humedad (Figura 50a), se apreció que el factor relación molar M/H tuvo el mayor impacto en el CEH, por encima de los otros dos factores (%AC y %CV), ya que fue el único en sobrepasar la línea de significancia (línea roja) De acuerdo con los diagramas de efectos principales (Figura 50b), donde el punto más alto en la gráfica representa el valor óptimo de cada parámetro, se confirmó que el efecto relación molar M/H fue el factor más influyente al mostrar la mayor variabilidad en la media del CEH, seguido del %AC donde la variación en la media estuvo presente, pero fue relativamente menor. En concordancia con los resultados del ANOVA, se puede afirmar que la relación molar M/H constituye el factor que ejerció la mayor influencia sobre el coeficiente de estabilidad a la humedad en el MOC fotocatalítico. La tendencia ascendente observada en la variabilidad de la media en relación molar M/H. Esta influencia positivo asociado al aumento de la relación molar M/H. Esta

una microestructura más compacta en las muestras MOC fotocatalíticas, principalmente cuando se establece una relación molar M/H de 5/15. El segundo factor en cuanto a su influencia fue el %AC, lo que pudo estar relacionado con el bajo contenido de AC (1%wt.) utilizado durante los experimentos. En última instancia, el factor que se considera que menos contribuyó a la mejora de la estabilidad a la humedad fue el %CV, debido a que este agregado actuó solamente como un aditivo suplementario en la matriz cementante, para que potencialmente ayude a disminuir los costos de producción del MOC fotocatalítico y también para volverlo en un material más sustentable mediante la sustitución parcial del cemento por este residuo industrial.



Figura 50 – (a) Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para el coeficiente de estabilidad a la humedad y (b) Gráfica de efectos principales para el coeficiente de estabilidad a la humedad.

Por otro lado, también se realizó un análisis de varianza considerando la eficiencia autolimpiante como variable de respuesta, cuyos resultados se detallan en la Tabla 23. El ANOVA reveló que los factores %CV y %AC ejercieron una influencia estadísticamente significativa sobre la variable de respuesta. Entre estos factores, el %CV presentó el efecto más prominente, evidenciado por el estadístico F de 384.37. El segundo factor que más influyó fue el %AC (F=30.07). En contraste, la relación molar M/H no mostró una significancia estadística relevante en cuanto a su efecto sobre la eficiencia en autolimpieza en el MOC fotocatalítico. Cabe destacar que la interacción entre los factores no tuvo un efecto significativo sobre la variable de respuesta analizada.

Análisis de Varianza: Eficiencia en Autolimpieza						
Fuente de variación	GL	SC Ajuste.	MC Ajuste.	Valor F	Valor p	
Modelo	13	3109.91	239.22	63.05	0.001	
Lineal	5	3068.95	613.79	161.76	0.000	
M/H	2	37.92	18.96	5.00	0.082	
%AC	1	114.11	114.11	30.07	0.005	
%CV	2	2916.92	1458.46	384.37	0.000	
Interacciones de 2 términos	8	40.96	5.12	1.35	0.410	
M/H*%AC	2	6.57	3.28	0.87	0.487	
M/H*%CV	4	14.78	3.70	0.97	0.510	
%AC*%CV	2	19.61	9.80	2.58	0.190	
Error	4	15.18	3.79			
Total	17	3125.08				

Tabla 23 – ANOVA de las muestras MOC del diseño de experimento considerando como variable de respuesta la eficiencia de autolimpieza.

GL: grados de libertad. SC ajuste: suma de cuadrados del ajuste. MC ajuste: media cuadrática del ajuste. Valor F: proviene del nombre de la distribución F, que es una distribución de probabilidad continua. Valor p: es una medida de la evidencia contra la hipótesis nula.

En el diagrama de Pareto se observa que el factor %CV se posicionó claramente como el factor más significativo, al sobrepasar la línea de significancia representada

en color rojo. Esto indicaría que el %CV ejerció un efecto preponderante sobre la variable de respuesta, superando ampliamente el impacto de los demás factores evaluados. En segundo lugar, aunque con una influencia menor, se encuentra el factor %AC. Este comportamiento coincide con los resultados del ANOVA presentado anteriormente, donde se evidenció una significancia estadística para ambos factores. La gráfica de efectos principales que permite visualizar el efecto individual de cada factor sobre la media de la eficiencia autolimpiante se presenta en la Figura 51b. En esta gráfica, se observa que la mayoría de los factores no presentaron una variación significativa en la variable de respuesta. Sin embargo, el factor %CV destacó nuevamente por mostrar una pendiente más pronunciada, aunque descendiente, la cual indicó que, a medida que se aumentó la proporción de CV en la mezcla del MOC, se producía una disminución en la eficiencia en autolimpieza en el cementante fotocatalítico. Con base en estos resultados se recomienda mantener bajos porcentajes de CV ( $\leq$ 3%wt.) en la mezcla del MOC fotocatalítico para preservar la eficiencia de autolimpieza y, al mismo tiempo, mantener la estabilidad a la humedad.



Figura 51 – (a) Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para la eficiencia en autolimpieza del MOC. (b) Gráfica de efectos principales para la eficiencia en autolimpieza del MOC.

Con el objetivo de identificar las condiciones óptimas que maximizaran simultáneamente el coeficiente de estabilidad a la humedad y la eficiencia fotocatalítica de autolimpieza de las muestras MOC fotocatalíticas elaboradas a partir del diseño de experimentos multivariable, se empleó la función de optimización de respuestas del *software* Minitab19<sup>®</sup>. Esta herramienta estadística permite establecer objetivos específicos para cada variable de respuesta (en este caso el CEH y eficiencia fotocatalítica) y busca encontrar la combinación de los factores que mejor se ajuste a estos objetivos. Tras un análisis exhaustivo, se identificaron las siguientes condiciones

óptimas: : 1%wt. AC, 3%wt. CV, 3%wt. TiO<sub>2</sub> y una relación molar M/H igual a 5/15. Estas condiciones óptimas se detallan en la Tabla 24.

Muestra	Ácido cítrico (%)	Ceniza volante (%)	TiO2 (%)	MgO/H2O (Mol)
MOC optimizado	1	3	3	5/15
MOC fotocatalítico ref.	0	0	3	5/14

Tabla 24 – Condiciones sugeridas para la fabricación de los prototipos MOC optimizado y fotocatalítico de referencia.

Con base en las condiciones óptimas identificadas se procedió a la fabricación de prototipos MOC optimizados. Estos prototipos incorporaron las proporciones exactas (y óptimas) de ácido cítrico, ceniza volante, dióxido de titanio y la relación molar de MgO/H<sub>2</sub>O especificadas por el software. La elaboración de estos prototipos se realizó con el objetivo de validar experimentalmente las condiciones óptimas identificadas y evaluar su impacto en las propiedades del MOC. Paralelamente a la producción de los prototipos MOC optimizados, se elaboraron simultáneamente muestras fotocatalíticas como referencia para efectos comparativos. Estas muestras de referencia estaban compuestas únicamente con un 3 %wt. de TiO<sub>2</sub> como aditivo y una relación molar M/H igual a 5/14, como se especificó en capítulos anteriores.

#### 6.2.4.1 Pruebas de resistencia a la compresión del MOC optimizado

Los resultados de las pruebas de resistencia a la compresión y el CEH de los prototipos MOC, tanto optimizado como fotocatalítico de referencia, antes y después de la exposición a condiciones de alta humedad, se presentan en las Figura 52 y 52, respectivamente. En las condiciones normales iniciales, la muestra MOC fotocatalítica de referencia alcanzó una resistencia a la compresión promedio de aproximadamente 57.6 MPa (Figura 52). Sin embargo, tras la exposición a condiciones artificiales de alta humedad, esta resistencia experimentó una marcada reducción de 17.9 MPa, es decir, una reducción del 69% respecto a su resistencia original. Por su parte, la muestra MOC optimizada mostró una resistencia a la compresión relativamente más baja (39.1 MPa) bajo condiciones naturales. Posiblemente a la presencia de CV (3%wt.), y a una mayor

cantidad de morfología tipo gel de la fase 5. Ambas características, junto con la presencia de AC, proporcionaron una mayor estabilidad a la humedad en la muestra optimizada, ya que la resistencia a la compresión se redujo sólo en un ~14% después de 24 h de exposición a condiciones de alta humedad en la cámara de intemperismo acelerado (Figura 52).



Figura 52 – Resistencia a la compresión de los prototipos MOC optimizado y fotocatalítico de referencia antes y después de la exposición un ambiente artificial de alta humedad dentro de la cámara de intemperismo acelerado.

Con base en los resultados mecánicos previos, se procedió al cálculo del CEH para ambas muestras MOC, el cual se muestra en la Figura 53. En este análisis, el prototipo MOC optimizado presentó un valor significativamente mayor, alcanzando los 0.85; mientras que la muestra de referencia exhibió un CEH de apenas 0.31. Como se mencionó en la sección 2.6, un valor cercano a 1 sugiere una mayor estabilidad del cemento. Estos resultados son sumamente alentadores y ponen de manifiesto la capacidad superior del prototipo MOC optimizado para resistir un ambiente de alta humedad. Estos hallazgos respaldan firmemente el potencial del prototipo optimizado como un material sostenible prometedor para aplicaciones en entornos adversos donde la estabilidad frente a la humedad es un factor crítico. Su mayor resistencia a la degradación por humedad lo podrían convertir en un candidato idóneo para su uso en estructuras expuestas a condiciones climáticas naturales, como fachadas o elementos constructivos en zonas incluso con alta pluviosidad.



Figura 53 – Coeficiente de estabilidad a la humedad (CEH) de los prototipos MOC optimizado y fotocatalítico de referencia.

### 6.2.4.2 Evaluación de la eficiencia en autolimpieza del MOC optimizado bajo irradiación solar

La actividad fotocatalítica del MOC optimizado se evaluó utilizando tres colorantes: azul de metileno (MB), rodamina B (RhB) y amarillo de metilo (MY), que en conjunto abarcan toda la región visible del espectro solar. El objetivo de esta evaluación fue determinar el rendimiento del nuevo material propuesto en condiciones exteriores reales (Ir: 580 W/m<sup>2</sup>. HR: 40%. T: 33-39°C) para la degradación de contaminantes orgánicos. El prototipo MOC optimizado y la muestra MOC fotocatalítica de referencia se expusieron a la luz solar durante diferentes intervalos de tiempo (0, 6, 12, 18 y 24 h). Los resultados de la evaluación de la actividad fotocatalítica se presentan gráficamente en la Figura 54.

Capítulo 6

De acuerdo con los diagramas de eficiencia fotocatalítica obtenidos (Figura 54), el prototipo MOC optimizado exhibió relativamente una mayor actividad fotocatalítica promedio para la remoción de los tres contaminantes en comparación con la muestra MOC fotocatalítica de referencia. Después de 24 h de irradiación solar, el prototipo MOC optimizado logró una eficiencia en autolimpieza del 94% para MB, 100% para RhB y 66% para MY (Tabla 25). El menor rendimiento fotocatalítico para el MY se atribuyó a los enlaces azo (-N=N-) presentes en la estructura molecular del colorante, los cuales son conocidos por su resistencia a la decoloración y degradación, incluso en concentraciones baja [408]. Estos resultados superan los reportados recientemente por otros grupos de investigación [107, 160, 166, 409, 410]. De igual forma, los resultados de la evaluación de la actividad fotocatalítica demostraron un rendimiento superior al obtenido en la fase inicial de las pruebas fotocatalíticas de este mismo proyecto doctoral. Al inicio de esta investigación, las muestras MOC fotocatalíticas con 3% wt. de TiO<sub>2</sub> exhibieron una eficiencia de autolimpieza del 82% para el MB, 83% para el RhB y 85% para el RB5. Estos resultados evidencian un notable incremento en la capacidad de remoción de contaminantes del prototipo MOC optimizado, sumado a la ventaja de presentar una elevada estabilidad frente a la humedad.



Figura 54 – Eficiencias en autolimpieza de los prototipos MOC optimizado y fotocatalítica expuestas a la irradiación solar para remover a) azul de metileno, (b) rodamina B y (c) amarillo de metilo.

El análisis estadístico realizado que aplicó el método de Fisher evidenció una diferencia significativa en las eficiencias fotocatalíticas entre el prototipo MOC optimizado y la muestra de referencia (Tabla 25). Estos resultados confirman la superioridad del prototipo MOC optimizado en la degradación de contaminantes, demostrando que la optimización de la composición del material tuvo un efecto positivo en su capacidad para degradar contaminantes.

Tabla 25 – Valores promedios de las eficiencias en autolimpieza del MOC optimizado y fotocatalítico de referencia de la degradación de los tres contaminantes modelo utilizado (MB, RhB y MY).

Muestra MOC	Eficiencia en autolimpieza (%)				
	MB	RhB	MY		
MOC optimizado	$94.2\pm0.2^{\rm a}$	$100.0 \pm 0.1^{\circ}$	$66.2 \pm 1.0^{e}$		
MOC fotocatalítico ref.	$85.9\pm2.0^{\text{b}}$	$94.5\pm0.6^{\text{d}}$	$63.9\pm2.4^{e}$		

Nota: los valores se dan como medias de desviaciones estándar (n=3). Los valores dentro de una columna con una letra común en superíndice significan que no son significativamente diferentes ( $p \ge 0.05$ ). MB significa azul de metileno. RhB significa rodamina B. MY significa amarillo de metilo.

#### 6.2.4.3 Evaluación de la actividad antimicrobiana del MOC optimizado

La actividad antimicrobiana de los prototipos MOC optimizado y fotocatalítico se evaluó mediante la técnica de difusión en agar sobre disco. Esta técnica permite determinar la capacidad del material para inhibir el crecimiento de microorganismos patógenos. Para ello, se utilizaron dos bacterias gramnegativas (E. coli y Salmonella sp.) y dos bacterias grampositivas (S. aureus y L. monocytogenes) como organismos indicadores. La elección de estas bacterias se basó en su relevancia en diversos ámbitos, incluyendo el ambiental, sanitario, higiénico y alimentario [411-414], así como en su uso habitual para evaluar la eficacia de biocidas [415], desinfectantes [416] y superficies antimicrobianas [417]. Esto permite comparar los resultados obtenidos con los de otros estudios y establecer la efectividad antimicrobiana de los prototipos MOC optimizado en un contexto más amplio. La actividad antimicrobiana se cuantificó mediante la medición de la ZDI alrededor de cada disco al ser irradiadas con luz visible y su diámetro se expresa en mm. Los resultados de la evaluación de la actividad antimicrobiana de las muestras se presentan en la Tabla 26. En general, ambas muestras MOC (optimizado y fotocatalítico) exhibieron actividad antimicrobiana contra las cuatro bacterias evaluadas. Sin embargo, el prototipo MOC optimizado presentó una ZDI promedio (23 mm) ligeramente superior para todos los microorganismos evaluados en comparación con la muestra MOC fotocatalítica de referencia (22 mm), lo que indicó que el prototipo optimizado presentó en proporción una mayor capacidad para inhibir el crecimiento de bacterias patógenas. Sin embargo, el análisis estadístico, empleando la prueba de Tukey, se encontró que no hubo

diferencias significativas con las bacterias Salmonella y Listeria para ambas muestras MOC, al compartir ambas una mismas letra en común. Mientras que para las bacterias E. coli y S. aureus si hubo una diferencia estadística significativa en los resultados dados. En la Figura 55 se muestran fotografías de algunas muestras elaboradas en este estudio con diferentes ZDI ante diferentes bacterias.

Tabla 26 – Actividad antimicrobiana del MOC optimizado y de la muestra de referencia contra las bacterias *E. coli, S. aureus, Salmonella sp.* y *L. monocytogenes.* 

	Zona de Inhibición (mm)				
Muestra MOC	Escherichia	Staphylococcus	Salmonella	Listeria	
	coli	aureus	specie	monocytogenes	
MOC optimizado	$22.7\pm1.2^{\rm a}$	$24.3\pm1.2^{\rm a}$	$23.0\pm2.0^{\rm a}$	$22.0\pm0.6^{\rm a}$	
MOC fotocatalítico ref.	$24.7\pm0.6^{\text{b}}$	$21.1\pm1.0^{\rm b}$	$21.1\pm0.0^{\mathtt{a}}$	$22.3\pm0.6^{a}$	
Control (+)	$30.7\pm0.6^{\circ}$	$51.3\pm2.3^{\circ}$	$42.0\pm1.0^{b}$	$50.3\pm0.6^{\rm b}$	
Control (-)	$ND^d$	$ND^d$	ND <sup>c</sup>	ND <sup>c</sup>	

Nota: los valores se dan como medias de desviaciones estándar (n=3). ND = no detectado. Los valores dentro de una columna con una letra común en superíndice significan que no son significativamente diferentes ( $p \ge 0.05$ ). Control (+) = amoxicilina al 0.05% y Control (-) = solución salina estéril al 0.85%.

Los resultados de la evaluación de la actividad antimicrobiana del MOC optimizado superaron significativamente lo reportado previamente durante los primeros ensayos fotocatalíticos (Tabla 19). Por ejemplo, en comparación con la muestra MOC que contenía un 3% wt. de TiO<sub>2</sub> y que exhibió un diámetro de ZDI de aproximadamente 7.3 mm frente a la bacteria *E. coli*, el MOC optimizado demostró un ZDI de  $\sim 22.7$  mm contra el mismo patógeno. Este hallazgo se tradujo en un incremento del 200% en la eficacia antimicrobiana. Además, el MOC optimizado exhibió diámetros de ZDI próximos a los observados en las muestras MOC fotocatalíticas que contenían 5, 7 y hasta 10% wt. de TiO<sub>2</sub> (ZDI = 23.0, 23.7 y 24.3 mm, respectivamente) (Tabla 19). No obstante, el prototipo optimizado alcanzó estos niveles de actividad antimicrobiana con una concentración de TiO<sub>2</sub> tres veces inferior, lo que representa una ventaja significativa en términos de eficiencia y costo. Un hallazgo de particular relevancia en este estudio es la actividad antimicrobiana exhibida por el prototipo MOC optimizado frente a la bacteria *S. aureus*, la cual reportó

un diámetro de ZDI de aproximadamente 24.3 mm (Tabla 26). Esta capacidad antimicrobiana no se observó en ninguna de las muestras MOC fotocatalíticas durante el primer ensayo fotocatalítico, como se detalló en la Tabla 19. Por otro lado, se destaca que los resultados obtenidos con el prototipo MOC optimizado también sobrepasaron mucho de los valores documentados en investigaciones previas recopiladas en la literatura, las cuales generalmente reportaban diámetros de ZDI inferiores a los 20 mm (véase Tabla 4) [192, 201-205]. Los hallazgos obtenidos en este estudio indicaron una mejora notable en la eficiencia de la actividad antimicrobiana para el MOC optimizado, lo que se tradujo en un desempeño superior frente a la mayoría de los patógenos evaluados. Se plantea la posibilidad de que esta mejora estuvo influenciada por la presencia de AC y CV en la composición del material optimizado. Sin embargo, es necesario realizar estudios adicionales para comprender en detalle los mecanismos sinérgicos que podrían estar contribuyendo estos dos componentes en la alta actividad antimicrobiana del prototipo MOC optimizado. Gracias a los valores obtenidos en este estudio, se podría establecer al prototipo MOC optimizado como un material con un potencial alentador en aplicaciones relacionadas con el control de infecciones y la prevención del crecimiento bacteriano en ciertos sectores sociales y comerciales como hospitales, clínicas, aeropuertos, escuelas o empresas dedicadas a la producción de alimentos. En resumen, la optimización de la composición de la muestra MOC fotocatalítica mediante la incorporación de AC y CV ha conducido a un avance significativo en el desarrollo de materiales a base de cemento con propiedades antimicrobianas, de autolimpieza y de estabilidad mejoradas.



Figura 55 – Fotografías de los prototipos MOC optimizados que muestran actividad antimicrobiana en forma de zona de inhibición (ZDI) contra las bacterias (a) *S. aureus* y (b) *L. monocytogenes.* 

### 6.2.4.4 Monitoreo de los prototipos MOC optimizado y fotocatalítico expuestos a condiciones naturales de intemperismo durante 90 días

El desarrollo de materiales a base de cemento fotocatalíticos con propiedades mejoradas es un área de investigación activa con un alto potencial de aplicación en diversos sectores, como la construcción sostenible y la ingeniería ambiental. Sin embargo, su eficiencia y durabilidad en condiciones ambientales reales pueden verse afectadas por diversos factores, como la exposición a la humedad, la contaminación atmosférica y los cambios bruscos de temperatura, entre otros. Por lo tanto, para evaluar el potencial real de estos materiales, es fundamental realizar pruebas de campo que presenten las condiciones de uso previstas. En este estudio, se presentó una estrategia de exposición prolongada a la intemperie de las muestras MOC tanto en su configuración convencional o de control (M/H = 5/13, sin aditivos), como en su variante fotocatalítica (M/H = 5/14 y TiO<sub>2</sub> = 3%wt.), así como en su versión optimizada para evaluar su resistencia al deterioro natural y comparar su desempeño relativo. Para llevar a cabo este experimento, se fabricaron las tres muestras MOC con dimensiones ampliadas (8 cm de diámetro y 5 mm de espesor) con el fin de facilitar su manipulación y exposición, las cuales fueron dispuestas en la terraza del IIC de la

UANL durante un período continuo de 90 días (Figura 56a). Durante el período de exposición, se realizó un registro diario de las condiciones ambientales prevalentes en el sitio de prueba. La Figura 56b muestra la evolución semanal promedio de la irradiación solar, la nubosidad y la precipitación presentes durante el experimento. Cabe destacar que la IIC se encuentra adyacente a una de las principales avenidas del área metropolitana de Monterrey y cerca (~2 km) de una planta de procesamiento y refinación de acero, con lo que se aseguró que las muestras MOC fueran expuestas a un ambiente altamente contaminante. Esta condición única permitió evaluar la resistencia de los materiales a la suciedad, la contaminación antropogénica y otros agentes ambientales posiblemente agresivos.



Figura 56 – (a) Esquema de la disposición de las muestras MOC de control, fotocatalítica y optimizada, en la terraza del Instituto de Ingeniería Civil de la UANL. (b) Diagrama que ilustra el promedio semanal de la irradiación solar, nubosidad y la precipitación registrada en el área de estudio a lo largo de los 90 días de duración del experimento.

Capítulo 6

Los resultados de la exposición a condiciones ambientales durante 90 días revelaron que el prototipo MOC optimizado no exhibió cambios significativos en su apariencia visual durante el período de exposición a la intemperie (Figura 57a). Es decir, no se observó ningún tipo de acumulación de suciedad o polvo sobre la superficie del material optimizado, demostrando la presencia de una actividad fotocatalítica de autolimpieza continua bajo luz solar y que estuvo presente durante todo el tiempo de desarrollo del experimento. Tampoco se apreció la presencia de fracturas o grietas en el cementante optimizado. Esto último a pesar de haber pasado por un periodo de intensas lluvias en el mes de octubre (Figura 56b). Esta observación evidencia una mayor estabilidad del material optimizado en condiciones ambientales reales. Dicha estabilidad se atribuyó a una serie de factores relacionados con su composición y estructura. De forma resumida, el MOC optimizado presenta una menor cantidad de poros en su matriz debido a la alta relación molar M/H (5/15) utilizada en su síntesis, favoreciendo la formación en mayor proporción de la morfología tipo gel. El AC cubrió la fase mineral del MOC con una capa insoluble en agua, protegiéndola de los efectos perjudiciales de la humedad [311]. Mientras que, la CV posiblemente aportó partículas finas adicionales que densificaron la matriz del cementante, mejorando la cohesión y haciéndolo más resistente a la humedad y el desgaste [325]. En contraste, se observó un deterioro en el MOC fotocatalítico y de control (Figura 57b, c), con signos visibles de contaminación y suciedad adheridos a la superficie de la muestra MOC de control, lo que sugiere una susceptibilidad a la acumulación de agentes externos, posiblemente debido a la ausencia de un fotocatalizador en la matriz del cementante. En menor medida, se observó una acumulación reducida de suciedad en la superficie de la muestra MOC fotocatalítica, lo cual demuestra cierta capacidad para degradar contaminantes incluso en áreas con altos niveles de polución. En conjunto, se evidenció la presencia de grietas y fisuras en la superficie de ambos materiales, lo que indicó que tuvieron una pérdida de integridad estructural. Estos resultados apuntan a que la configuración del MOC de control y fotocatalítico no poseen la resistencia adecuada para soportar las condiciones ambientales adversas a las que se expusieron durante la prueba.



Figura 57 – Monitoreo de los prototipos MOC (a) optimizado, (b) fotocatalítico de referencia y (c) de control. Antes y después de 90 días en condiciones naturales.

En resumen, el MOC optimizado se destacó por su capacidad para mantener una actividad fotocatalítica continua incluso en condiciones naturales de intemperie y en un ambiente de alta contaminación. Esta característica fundamental le permitió conservar su apariencia visual a lo largo de tiempo, incluso en ambientes reales. Además, este material se puede posicionar como una herramienta valiosa para la reducción de patógenos atmosféricos y la mejora de la higiene en las superficies de los edificios, gracias a su actividad antimicrobiana comprobada previamente. Su capacidad para eliminar microorganismos nocivos podría contribuir a la creación de ambientes más saludables y seguros en entornos construidos. Por último, el MOC optimizado presentó una notable estabilidad a la intemperie, lo que significa que su propiedades físicas permanecieron casi intactas frente a los agentes ambientales. En conjunto, los resultados de esta investigación respaldan el potencial del MOC optimizado para su aplicación práctica en la construcción. Su actividad fotocatalítica continua, estabilidad a la intemperie y capacidad para reducir patógenos atmosféricos lo convierten en una alternativa viable para la construcción de estructuras más sostenibles, saludables y eficientes.

## 6.2.4.5 Análisis del costo económico y del beneficio ambiental para el prototipo MOC optimizado en comparación al CPO

Más allá de las ventajas en términos de rendimiento y durabilidad, el cemento MOC optimizado también puede llegar a presentar beneficios económicos significativos en comparación con el CPO. Un análisis simple de costo económicobeneficio ambiental revela que el MOC requiere un menor consumo de agua durante su proceso de fabricación, lo que representa un ahorro considerable en un contexto de escasez de agua. El MOC es un aglomerante no hidráulico [25], lo que significa que no requiere agua para fraguar. En cambio, la solidificación del material se produce por una reacción química entre sus tres componentes principales (MgO-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O) [26], sin necesidad de hidratación extra o continua. Esta característica permite reducir significativamente el consumo de agua total durante el proceso de fabricación del MOC, en comparación con el CPO, que requiere mayores cantidades de agua, no sólo para su formación, sino también para su fraguado. Se sabe que la escasez de agua es un problema global que afecta a diversas regiones del mundo, siendo México una de las naciones más afectadas y más aún en el norte del país donde predomina un clima seco y de baja precipitación. También se reconoce que la industria de la construcción es uno de los principales consumidores de agua a escala global [418]. Se estima que esta industria consume aproximadamente el 16% del total del agua utilizada en el mundo [419]. Por lo que, el uso de materiales de construcción con menor consumo de agua puede coadyuvar a la conservación de este vital recurso [418]. Tomando en cuenta lo anterior, la aplicación de materiales de construcción que reduzcan el consumo de agua durante su fabricación, como el cemento MOC, se convierte en una opción responsable y más económica.

De igual manera, el MOC presenta un menor consumo de energía durante su proceso de producción, lo que se traduce en una reducción significativa de su huella de carbono. A diferencia del CPO, que puede llegar a requerir temperaturas de calcinación elevadas (muchas veces superior a los 1400°C), el MOC se puede producir a una temperatura de calcinación significativamente menor, alrededor de los 800°C a 1000°C en promedio [268]. Esta reducción en la temperatura de calcinación implica un menor consumo de energía durante la fabricación del material. La reducción de la temperatura de calcinación se refleja también en una disminución de la emisión de gases de efecto invernadero, especialmente CO<sub>2</sub>, durante el proceso de producción. Se ha estimado que el MOC produce 40% menos CO<sub>2</sub> durante su proceso de fabricación en comparación con el CPO [271]. Dado que el CO<sub>2</sub> es uno de los principales gases responsables del calentamiento global, la reducción de su emisión puede llegar a contribuir a la mitigación del cambio climático. En conjunto, el menor consumo de energía y la menor emisión de CO<sub>2</sub> durante la producción del MOC se traducen en una huella de carbono significativamente menor en comparación con el CPO. Por otra parte, el menor consumo de energía durante la producción del MOC también se traduce en una reducción significativa de los costos económicos asociados al consumo de dicha energía. En un contexto de aumento constante de los precios de la energía, este factor representaría una ventaja económica importante para los productores de materiales de construcción. Es conocido por dicho sector que los costos de energía representan una

parte importante de los gastos totales de producción en la industria del cemento. Según un estimado, varía entre un 20 hasta un 40% del presupuesto total [420], dependiendo de la eficiencia de la planta y la tecnología utilizada. Al requerir una menor temperatura de calcinación y, por lo tanto, menos energía durante su proceso de fabricación, el cemento MOC puede llegar a permitir a los productores reducir sus costos económicos. Dado que la disminución del consumo energético conlleva una reducción en los costos de producción, también se puede mejorar la competitividad del MOC en el mercado. Esta ventaja económica puede no solo beneficiar a los productores del cemento, sino que también puede llegar a tener un impacto positivo en la industria de la construcción se ha vuelto un tema crucial para mejorar la eficiencia económica y reducir el impacto ambiental de este sector [421]. Por lo que, la adopción de materiales de construcción con menor consumo de energía durante su producción, como el MOC, puede contribuir a la reducción de los costos generales de construcción y a la promoción de prácticas más sostenibles en la industria.

En otro punto, el MOC presenta otra característica distintiva que lo convierte en una alternativa sostenible y económica al CPO: su capacidad para asimilar una diversidad de desechos industriales, como la CV, para que funja como sustituto parcial del cemento sin que sus propiedades reológicas sean afectadas significativamente. La CV es un subproducto de la combustión del carbón en las centrales eléctricas. En lugar de ser desechada en vertederos, la CV puede ser valorizada como materia prima durante la producción del MOC [329]. Esta práctica no solo reduce la cantidad de desechos generados, sino que también contribuye a la conservación de recursos naturales, ya que disminuye la necesidad de extraer, procesar y adquirir una mayor cantidad de materias primas vírgenes para la fabricación del cemento [406]. Igualmente, el uso de otros desechos industriales, incluida la EAH, en la producción del cemento MOC también puede llegar a tener un impacto positivo en los costos de producción [336]. Al emplear materiales de bajo costo, se reduce la dependencia de materias primas, lo que resulta en una disminución general de los gastos de fabricación. La combinación de sostenibilidad y reducción de costos pueden convertir

al cemento MOC en una opción atractiva para proyectos de construcción que buscan minimizar su impacto ambiental y optimizar sus recursos financieros. A largo plazo, el uso del cemento MOC puede llegar a contribuir a la construcción de infraestructuras más sostenible y rentable, a la vez que reduce los costos asociados a la adquisición de materias primas tradicionales.

La propiedad fotocatalítica de autolimpieza que presenta el MOC optimizado también puede llegar a ofrecer un beneficio significativo en cuanto a los costos de mantenimiento de las superficies construidas. A diferencia de los cementos tradicionales que requieren limpieza manual frecuente, el MOC optimizado puede mantener las superficies limpias de forma natural gracias a su capacidad de descomponer los contaminantes orgánicos bajo la acción de la luz solar. Esta característica se podría reflejar en un ahorro considerable en el mantenimiento de edificios, productos de limpieza y otros recursos asociados con la limpieza manual. La reducción de la necesidad de limpieza manual no solo beneficia al medio ambiente al disminuir el consumo de agua, detergentes y energía, sino que también representa un ahorro económico significativo para los propietarios y administradores de edificios. Los costos asociados con la limpieza y el mantenimiento de las superficies pueden ser considerables, especialmente en grandes infraestructuras. Por ejemplo, en Europa se ha estimado un costo aproximado de 2.5 euros por metro cuadrado [422], aunque este valor puede variar según el tamaño del inmueble, la frecuencia de los servicios, la complejidad de la limpieza, la ubicación geográfica e incluso, la reputación del proveedor de servicios. El uso del cemento MOC optimizado puede contribuir a reducir estos costos de manera sustancial. Además, la propiedad antimicrobiana mejorada que se demostró en el MOC optimizado, puede llegar a proporcionar un beneficio adicional para la salud y el bienestar de los ocupantes de los edificios. Esta propiedad puede ayudar a prevenir la proliferación de enfermedades y contagios a través de bacterias, virus e incluso hongos de las superficies del inmueble, creando un ambiente más higiénico y seguro, especialmente en espacios de interiores con alta afluencia de personas. Esta característica es particularmente relevante en entornos como hospitales, escuelas, guarderías y espacios públicos, donde la higiene y el

bienestar de los ocupantes son primordiales. La prevención de enfermedades y contagios gracias a la propiedad antimicrobiana del MOC optimizado no solo puede mejorar la salud y el bienestar de los ocupantes, sino que también podría reducirlos costos asociados con la atención médica y otros gastos relacionados con enfermedades transmitidas por superficies contaminadas. En general, estos costos asociados a enfermedades y contagios se pueden dividir en tres: (1) costos directos, en el que se incluye los gastos médicos asociados a enfermedades contraídas por los ocupantes, como hospitalizaciones, medicamentos y tratamientos médicos, (2) costos indirectos, producidos por las pérdidas de productividad debido al ausentismo laboral, disminución de la satisfacción de los ocupantes y posibles daños a la reputación del edificio, el cual se puede traducir en una disminución de su valor en el mercado inmobiliario y (3) costos de limpieza y desinfección, ya que se suele presentar un aumento de la frecuencia de mantenimiento de las superficies para prevenir la propagación de microorganismos [8, 103, 179]. La magnitud de los ahorros económicos asociados a la actividad antimicrobiana del cemento MOC optimizado dependerá de diversos factores, como el tipo de infraestructura, la cantidad de ocupantes, la frecuencia de uso y la prevalencia de enfermedades en la zona. Sin embargo, diversos estudios han demostrado que el uso de materiales con propiedades antimicrobianas puede generar ahorros significativos en los costos asociados a enfermedades y contagios [103, 110, 180]. La inversión inicial en la fabricación y aplicación de este material puede verse compensada con creces por los ahorros a largo plazo.

Adicionalmente, los beneficios medioambientales por el uso de un MOC fotocatalítico, como la reducción de la contaminación atmosférica y la mejora de la calidad del aire, también podrían reportar beneficios económicos a la sociedad. Se ha demostrado a través de diversos estudios previos que el MOC con propiedades fotocatalíticas tiene la capacidad de descomponer contaminantes atmosféricos como los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) [375] y los compuestos orgánicos volátiles (COV's) [372, 373] bajo la acción de la luz UV. Esta propiedad puede llegar a tener un impacto positivo en la salud pública y el bienestar de las personas, a través de una menor

incidencia de enfermades respiratorias, cardiovasculares y otras relacionadas con la exposición prolongada a contaminantes [30, 123]. En un nivel global, la reducción de la contaminación atmosférica y la mejora de la calidad del aire pueden contribuir a la mitigación del cambio climático y sus impactos económicos [10, 128]. El uso del cemento MOC optimizado con propiedades fotocatalíticas inherentes a gran escala podría llegar a tener un impacto positivo en la economía global al reducir los costos asociados al cambio climático, como los daños a la infraestructura, los eventos climáticos extremos y los impactos en la agricultura y la salud.

Con el objetivo de obtener una aproximación más cercana del potencial ahorro asociado al uso del MOC optimizado en la construcción, se realizó un análisis comparativo de costos utilizando como modelo hipotético la fabricación de tres paneles de cemento de 1 m<sup>2</sup> por 5 cm de espesor. Para este estudio, se consideraron tres tipos de cemento diferentes: CPO, MOC y MOC optimizado. El análisis se centró en la elaboración de un presupuesto general que incluyó los costos de los materiales necesarios para cada tipo de panel, cuyos resultados se presentan en la Tabla 27.

Analizando la Tabla 27, se aprecia a primera vista que el panel de cemento elaborado con el MOC convencional resultó ser la opción más económica, con un costo total de \$217 MXN. Este valor representa un ahorro significativo de \$38 MXN, equivalente a aproximadamente un 15% menos en comparación con el panel de CPO, cuyo costo asciende a \$255 MXN. Dicho ahorro se atribuyó principalmente al menor costo de los materiales empleados en la producción del MOC convencional, especialmente del óxido de magnesio. Por su parte, el panel elaborado con el MOC optimizado presentó un costo total de \$223 MXN, ligeramente superior al del MOC convencional pero aun así \$32 MXN más económico que el CPO. La diferencia de costo entre el MOC convencional y el optimizado se explica por la incorporación de aditivos como el ácido cítrico y el dióxido de titanio en la formulación de este último, los cuales, debido a su precio unitario, incrementan los costos de producción.

Material	Precio /unidad	Cantidad (g)	Precio (\$)		
СРО					
Cemento	\$5/kg	38,000	196		
Arena fina	\$750/t	76,000	57		
Agua	\$188/m <sup>3</sup>	11,400	2		
		Total a pagar:	255		
	МС	DC			
Óxido de magnesio	\$3,432/t	38,130	131		
Cloruro de magnesio	\$2,097/t	38,464	81		
Agua	\$188/m <sup>3</sup>	30,674	6		
		Total a pagar:	217		
MOC optimizado					
Óxido de magnesio	\$3,432/t	35,627	122		
Cloruro de magnesio	\$2,097/t	35,961	75		
Agua	\$188/m <sup>3</sup>	28,171	5		
Ceniza volante	\$1,048/t	3,218	3		
Ácido cítrico	\$6,006/t	1,073	6		
Dióxido de titanio	\$30/kg	3,218	10		
		Total a pagar:	223		

Tabla 27 – Cotización de tres paneles de cemento de  $1m^2$  por 5 cm de espesor.

Los precios indicados en la tabla se basan en cotizaciones de distintas empresas constructoras y han sido ajustados a pesos mexicanos (MXN) utilizando el tipo de cambio vigente al 10 de agosto de 2024.

A primera instancia, pareciera ser que el MOC, en su forma convencional, se presenta como la alternativa más económica y rentable entre las tres opciones evaluadas. Este ahorro inicial hace que el MOC sea atractivo desde una perspectiva a corto plazo. Sin embargo, es importante considerar que el MOC presenta una desventaja importante: su baja resistencia a la humedad. Esta característica es particularmente preocupante, ya que la exposición continua a condiciones de humedad puede conducir a una reducción considerable de las propiedades mecánicas del material, debilitándolo progresivamente con el tiempo. El proceso de degradación del MOC bajo condiciones de humedad se debe al proceso de hidrólisis, un proceso químico que afecta la integridad estructural del material. A menos que se incorpore un aditivo específico que inhiba o ralentice este proceso, el MOC estará destinado a experimentar un deterioro gradual en entornos reales. Este deterioro no solo comprometerá la durabilidad del material, sino que también puede llevar a una disminución de su funcionalidad. Como resultado, aunque el MOC pueda llegar a ofrecer ahorros iniciales significativos, la necesidad de reemplazar los paneles deteriorados con mayor frecuencia debido a su degradación en ambientes húmedos podría anular estos beneficios económicos a largo plazo. Los costos asociados con la reparación, el mantenimiento o la sustitución de los paneles dañados podrían superar los ahorros iniciales, haciendo que el MOC sea menos atractivo cuando se considera el costo total del material dentro de su ciclo de vida completo.

Por otro lado, el MOC optimizado, si bien presenta un costo inicial ligeramente superior al MOC convencional debido a la incorporación de aditivos, resulta todavía una alternativa más económica que el CPO. Este ahorro, sin embargo, no es el único aspecto que hace al MOC optimizado atractivo. Los aditivos utilizados en su formulación no solo mejoran el desempeño técnico del material, sino que también aportan beneficios adicionales que lo diferencian de las otras dos opciones evaluadas. Uno de los componentes clave en el MOC optimizado es el ácido cítrico, el cual ha demostrado mejorar significativamente la estabilidad del cemento frente a la humedad. Este aditivo es esencial para contrarrestar una de las principales debilidades del MOC: su susceptibilidad a la degradación en ambientes húmedos. Al aumentar la resistencia a la humedad, el ácido cítrico prolonga la vida útil del material, reduciendo la necesidad de reemplazo frecuente y, por ende, disminuyendo los costos de mantenimiento a largo plazo. Además del ácido cítrico, el MOC optimizado incorpora dióxido de titanio, un material con propiedades fotocatalíticas que ofrece varias ventajas funcionales adicionales como la propiedad de autolimpieza, la acción antimicrobiana y la purificación del aire. La incorporación de ceniza volante, un subproducto industrial, también es un aspecto destacado en la formulación del MOC optimizado. Este material, además de reducir los costos de producción, promueve la economía circular al aprovechar residuos industriales que de otro modo podrían ser descartados. La utilización de ceniza volante no solo disminuye la dependencia de recursos vírgenes, sino que también reduce el impacto ambiental asociado con la producción de cemento, alineándose con prácticas más sostenibles y responsables. En conjunto, estas características hacen que el MOC optimizado ofrezca un balance superior entre costo y beneficio, particularmente cuando se considera su desempeño a largo plazo. La mejora en la resistencia a la humedad, las propiedades autolimpiantes y antimicrobianas, junto con la reducción de costos y el impacto ambiental, posicionan al MOC optimizado como una opción competitiva frente al CPO y al MOC, especialmente en aplicaciones donde la durabilidad, el mantenimiento, el presupuesto y la sostenibilidad son factores críticos.

A pesar de que el análisis comparativo de costos realizado en el presente estudio no abarcó todas las variables que pudieran influir en el costo total de un proyecto de construcción, como la mano de obra, el transporte, el equipo utilizado, los costos de instalación, los impuestos, entre otros, debido a que estos factores varían considerablemente entre proyectos, dificultando la creación de un modelo único de costos que sea universalmente aplicable. En general, el análisis realizado proporciona una aproximación muy valiosa y cercana al posible ahorro que podría lograrse al utilizar paneles fabricados con cemento MOC optimizado. Aunque no se consideraron todas las posibles variables, los resultados del presente estudio sugieren que el MOC optimizado ofrece ventajas económicas considerables en términos de material, especialmente en proyectos donde se priorizan la durabilidad y la sostenibilidad a largo plazo. Este ahorro potencial, aunque debe ser evaluado en el contexto de cada proyecto específico antes de tomar una decisión definitiva, indica que el MOC optimizado podría ser una opción viable en el mercado de la construcción.

En conclusión, la viabilidad económica del cemento MOC optimizado no se debe limitar únicamente a la reducción de costos asociados con la producción y el mantenimiento, sino que debe considerarse en un contexto más amplio que abarque los beneficios ambientales y sociales a largo plazo. En este sentido, la realización de

un análisis de costo-beneficio específico para cada proyecto debe ser fundamental para determinar la verdadera conveniencia económica del uso del cemento MOC optimizado. Un análisis de costo-beneficio completo para el MOC debería considerar todos los costos asociados a la adquisición, transporte, instalación y puesta en marcha del cemento, incluyendo los costos de diseño, mano de obra, materiales y equipos necesarios para su implementación. También, se deben considerar los costos asociados al mantenimiento regular del cemento durante su vida útil, incluyendo la limpieza, reparación y reemplazo de componentes, si es necesario. Se debe estimar la vida útil esperada del material, considerando factores como la resistencia a la corrosión, el desgaste y las condiciones ambientales. De igual manera, se deben cuantificar los beneficios ambientales asociados a su uso, como la reducción de la huella de carbono, la disminución de la contaminación atmosférica y la mejora de la calidad del aire. Por último, se deben considerar los beneficios sociales indirectos del MOC, como la mejora de la salud pública, el aumento de la productividad laboral y la creación de empleos en la industria de la construcción sostenible. Si se considerara todos estos factores, es posible que un análisis de costo-beneficio más detallado podría demostrar que el MOC optimizado es una opción más económica a largo plazo en comparación con los materiales tradicionales como el CPO. La menor huella de carbono, la mayor resistencia a la intemperie, su eficiencia fotocatalítica mejorada y los posibles menores costos de mantenimiento del MOC optimizado podrían llegar a compensar los costos iniciales más altos, principalmente por ser un material novedoso, generando ahorros significativos a lo largo de la vida útil del proyecto. Dado que una vida útil prolongada significa que los costos iniciales se reparten en un mayor número de años, lo que reduce el costo anualizado del material. La estimación precisa de la vida útil del MOC es actualmente difícil de evaluar, ya que se requiere considerar un gran número de factores como el tipo de proyecto, las condiciones ambientales, el tipo de estructura y la calidad de la instalación, entre muchos otros más. La reducción de la contaminación atmosférica, la mejora de la calidad del aire y la mejora de la salud pública y el bienestar son algunos de los beneficios económicos que pueden ser valorados económicamente y que convierten al cemento MOC optimizado en una alternativa atractiva para la construcción de infraestructuras más sostenibles, saludables, eficientes y rentables.

# 6.3 Conclusiones particulares sobre los ensayos de estabilidad a la humedad

Se logró determinar las condiciones óptimas para la fabricación de muestras MOC con alta estabilidad a la humedad y alta eficiencia en autolimpieza, empleando un diseño de experimentos multivariable para optimizar la composición de la mezcla cementante, incorporando AC y CV como aditivos, y modificando la relación molar M/H.

- En las muestras MOC adicionadas con un sólo aditivo (AC o CV), los difractogramas mostraron patrones similares entre sí, sin importar la concentración ni tipo de aditivo utilizado, siendo la fase 5 el principal producto de hidratación.
- 2. El aumento de la concentración de AC en las muestras MOC redujo la fase 5 y disminuyó la dureza superficial de 151.4 a 114.4 MPa. Mientras que, en presencia de CV, la dureza superficial aumentó de 97.9 a 221.7 MPa. A pesar de dicha variación, el análisis estadístico indicó que no hubo diferencias significativas en la dureza superficial entre las muestras MOC con diferentes concentraciones de CV.
- En las muestras MOC adicionadas con tres componentes (AC, CV y TiO<sub>2</sub>), los patrones de DRX fueron muy similares entre sí, pese a la variación en el contenido de aditivos y en las relaciones molares M/H.
- 4. A medida que se aumentaba la relación molar, la morfología tipo aguja de la fase 5 disminuyó, creando una estructura más compacta que mejoró la

estabilidad a la humedad del MOC. Los valores más altos de CEH (0.70-0.89) se observaron en muestras con relaciones molares más altas (M/H = 5/15).

- 5. El análisis estadístico confirmó que la relación molar M/H fue el factor más influyente en el CEH. Mientras que el factor %CV tuvo el efecto más grande en la actividad fotocatalítica, aunque negativamente, en la eficiencia de autolimpieza del MOC.
- Se optimizó la fórmula para la elaboración de MOC con propiedades mejoradas a partir del análisis estadístico, considerando tanto las propiedades de estabilidad a la humedad como la eficiencia en autolimpieza.
- En un ambiente de alta humedad, el MOC fotocatalítico de referencia experimentó una marcada reducción del 69% en su resistencia a la compresión, mientras que el MOC optimizado solo mostró una disminución del 14%.
- El MOC optimizado exhibió un CEH más alto (0.85) en comparación con el MOC fotocatalítico (0.31), lo que evidenció su mayor estabilidad en ambientes húmedos.
- 9. El MOC optimizado logró una alta actividad fotocatalítica mostrando una remoción superficial del MB (94%), RhB (100%) y MY (66%) después de 24 h de irradiación solar, por encima de los informes previos encontrados en la literatura.
- El MOC optimizado mostró una excelente actividad antimicrobiana contra las bacterias: *E. coli, S aureus, Salmonella sp* y *L. monocytogenes*, con diámetros de ZOI promedios superiores a los 21 mm en cada uno de los microorganismos analizados.

- 11. Por su parte, el MOC optimizado se destacó por su excepcional resistencia al deterioro ambiental y su capacidad de mantener su apariencia visual casi intacta, como se demostró en las pruebas de exposición prolongada a la intemperie, lo que lo convierte en una opción ideal para aplicaciones en exteriores donde se requieren materiales duraderos y resistentes.
- 12. Por último, el cemento MOC optimizado puede traer beneficios económicos y ambientales notables en comparación con el CPO. Un análisis de costobeneficio simple confirma su mayor rentabilidad a largo plazo, destacando su contribución a la reducción de la contaminación atmosférica y sus impactos económicos positivos a nivel sociedad, lo que lo podría convertir en una opción atractiva para proyectos de construcción sostenibles.

### Capítulo 7

### Recuperación del MgO a partir del mineral dolomita

México posee una extensa herencia geológica que ha sido aprovechada a lo largo de los siglos. Esta herencia está marcada por la abundancia y diversidad de minerales dispersos por todo el territorio mexicano, constituyendo una verdadera riqueza geológica [86]. Además, los recursos minerales de México no solo llegan a ser abundantes, sino que muchas veces se encuentran estratégicamente ubicados, lo que facilita su extracción y transporte a las áreas de desarrollo urbano e industrial. Esta proximidad entre los yacimientos minerales y los centros de demanda podría constituir una ventaja competitiva que podría impulsar la producción regional y reducir los costos económicos y logísticos asociados. En este contexto, los materiales de construcción derivados de los recursos naturales regionales podrían representar una oportunidad prometedora para la innovación y la competitividad en el mercado nacional. Bajo esta premisa, en el presente estudio se propuso el aprovechamiento de la dolomita [CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], un mineral abundante en el norte de México (Monclova, Coahuila) [362], como fuente natural del MgO para la síntesis del cemento MOC, utilizando un método alternativo, novedoso, simple y de bajo costo. Con el propósito de identificar en qué condiciones de análisis se podría obtener el MgO a partir de la dolomita, se llevó a cabo un diseño de experimento factorial 2<sup>5</sup>, modificando factores como la cantidad de dolomita, tiempo de agitación, tiempo de calcinación, temperatura de calcinación y temperatura del tratamiento térmico. Una vez obtenidas las

condiciones de análisis, se procedió a la elaboración de distintas muestras MOC utilizando el MgO sintético obtenido a partir de la dolomita. El objetivo principal fue comparar el rendimiento de este material con el MgO comercial de grado analítico de la marca ARD previamente empleado en las muestras anteriores de la presente investigación. Para ello, se fabricaron cuatro grupos de muestras para cada tipo de MgO: Grupo de referencia (REF): Este grupo no contenía ningún tipo de aditivo. Grupo fotocatalítico (FOT): Estas muestras contenían solamente un 3%wt. de TiO<sub>2</sub>. Grupo optimizado 1 (OPT): Estas muestras incluían la mezcla optimizada con ceniza volante. Grupo optimizado 2 (EAH): Estas muestras también incorporaban la mezcla optimizada, pero con EAH. Todos los grupos elaborados se sometieron a una serie de pruebas para evaluar y comparar sus propiedades químicas, mecánicas, fotocatalíticas y de estabilidad a la humedad.

# 7.1 Caracterización de las muestras MgO obtenidas a partir de dolomita

Tras obtener las muestras en polvo de MgO después del diseño de experimento, se procedió a realizar su caracterización mediante las técnicas analíticas de DRX, FTIR, SEM y BET. Los resultados se detallan a continuación. En los difractogramas DRX se apreció que los patrones de difracción de cada una de las muestras exhibieron reflexiones características de tres fases cristalinas (Figura 58). Estas fases correspondieron con el CaCO<sub>3</sub> (ICDD: 00-085-1108), SiO<sub>2</sub> (ICDD: 01-085-0335) y MgO (ICDD 01-075-0447), siendo este último el compuesto de interés. En la mayoría de las muestras derivadas del diseño de experimento, el CaCO<sub>3</sub> fue el principal componente obtenido al presentar el mayor número de reflexiones, siendo la de mayor intensidad en  $2\theta = 39.49^{\circ}$ . Esto sugiere que la mayoría del CaCO<sub>3</sub> no fue removido de las muestras en las condiciones del experimento establecidas. El SiO<sub>2</sub> estuvo presente, aunque mostrándose en una sola reflexión menor en  $2\theta = 26.64^{\circ}$ , característica del cuarzo, como impureza o mineral secundario [86]. Por su parte, la fase de interés (MgO) estuvo presente en todas las muestras del experimento, aunque con reflexiones menores en  $2\theta = 36.93^{\circ}$ ,  $42.91^{\circ}$  y  $62.30^{\circ}$  en la mayoría de ellas, obteniendo algunas

excepciones. Por ejemplo, en las muestras MgO-01 y MgO-09 se detectaron reflexiones mayores de esta fase, pero todavía con alta presencia de CaCO<sub>3</sub>, por lo que fueron descartadas esas condiciones de análisis (Figura 58a, b). La muestra MgO-13 fue la única en identificarse exclusivamente con reflexiones pertenecientes al MgO, además de una ligera presencia de SiO<sub>2</sub>, por lo que se intuyó que bajo esas condiciones de análisis sean las idóneas para la obtención de esta fase específica (Figura 58b).



Figura 58 – Diagramas DRX de las muestras obtenidas del diseño de experimento factorial 2<sup>5</sup> para la obtención del MgO a partir de la dolomita.

Los espectros FTIR de las muestras resultaron similares entre sí, con bandas de absorción en 1790 cm<sup>-1</sup>,1402 cm<sup>-1</sup>, 871 cm<sup>-1</sup> y 713 cm<sup>-1</sup> (Figura 59), atribuidos a los modos de vibración de los enlaces moleculares C-O pertenecientes al carbonato de Calcio (CaCO<sub>3</sub>) [423]. Solamente en la muestra MgO-13 no se apreciaron estas bandas de absorción (Figura 59b).


Figura 59 – Espectros FTIR de las muestras de MgO obtenidas a partir de la dolomita.

De acuerdo con las imágenes SEM, la mayoría de las muestras exhibieron morfologías tipo acicular (Figura 60). Estudios recientes han reportado que este tipo de morfología está relacionada con el CaCO<sub>3</sub> [424], fase prevaleciente en estos especímenes de acuerdo con los resultados de DRX y FTIR. Asimismo, no se apreciaron diferencias entre la mayoría de las muestras a pesar de los cambios realizados en los tiempos de agitación, temperaturas de calcinación, tratamientos térmicos, etc. Solamente en la muestra MgO-13 se apreció una morfología distinta, de forma granular y con tamaño uniforme (Figura 60d). Esta morfología tipo granular es típica de los compuestos MgO [425], lo que refuerza la hipótesis de que esta muestra fue la única que obtuvo casi exclusivamente el compuesto de interés.



Figura 60 – Imágenes SEM de las muestras obtenidas del diseño de experimento factorial 2<sup>5</sup> para la obtención del MgO a partir de la dolomita.

El área superficial se presenta en la Tabla 28. Los resultados revelaron que la mayoría de las muestras de MgO exhibieron áreas superficiales relativamente bajas, que oscilan entre 9.9 m²/g (MgO-04) y 87.7 m²/g (MgO-12). En contraste, la muestra MgO-13 se distinguió por ser la única en mostrar un valor elevado de área superficial (146.1 m²/g). Considerando los resultados de la caracterización de las muestras, se identificaron las condiciones que favorecían una mayor obtención/recuperación del MgO a partir del mineral dolomita. Por consiguiente, se emprendió la tarea de producir

la suficiente cantidad de este óxido de Magnesio, con el propósito de fabricar diversos tipos de muestras MOC.

Muestra MgO	Área Superficial Sbet (m²/g)	Muestra MgO	Área Superficial S <sub>BET</sub> (m²/g)
Mg0-01	40.8	MgO-09	23.7
MgO-02	28.0	Mg <b>O-</b> 10	13.2
MgO-03	24.6	Mg0-11	81.9
Mg <b>O-</b> 04	9.9	Mg0-12	87.7
MgO-05	16.3	Mg0-13	146.1
MgO-06	14.6	Mg0-14	37.8
MgO-07	34.6	Mg0-15	8.1
MgO-08	17.6	Mg0-16	13.8

Tabla 28 – Área superficial de las muestras obtenidas del diseño de experimento factorial 2<sup>5</sup> a partir de la dolomita.

# 7.2 Caracterización y comparación de las muestras MOC elaboradas a partir del MgO recuperado de la dolomita

Se prepararon cuatro grupos de muestras MOC utilizando cada uno de los MgO de estudio (sintético y comercial). Estos grupos fueron caracterizados química, mecánica y fotocatalíticamente, además de llevar a cabo pruebas de estabilidad a la humedad. Para distinguir entre cada MOC dentro de un grupo determinado, se incorporó "DOL" a la clave de la muestra para indicar a aquellos cementantes elaborados con el MgO sintético recuperado a partir de la dolomita. A continuación, se describen los resultados obtenidos de dichos análisis. En la Figura 61 se observan similitudes en los espectros FTIR, sin importar el tipo de mezcla ni tampoco el tipo de polvo de MgO utilizado para su elaboración. En general, se detectaron las típicas bandas de absorción características de este cementante y que pertenecen a los compuestos de Mg(OH)<sub>2</sub> (3691 cm<sup>-1</sup>), H<sub>2</sub>O (3603 y 3387 cm<sup>-1</sup>), MgCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (1601 cm<sup>-1</sup>) y MgCO<sub>3</sub> (1430 y 1153 cm<sup>-1</sup>).



Figura 61 – Espectros FTIR de cada grupo de muestras MOC elaboradas a partir del polvo de MgO sintético recuperado de la dolomita y comercial de grado analítico.

Por su parte, en las imágenes SEM se observa que las microestructuras de las muestras MOC pertenecientes al mismo grupo eran notablemente similares entre sí, no obteniendo diferencias morfológicas significativas entre los cementantes elaborados a partir de distinto MgO (Figura 62). La diferencia sólo se apreció en el tipo de mezcla empleada para su síntesis. Por ejemplo, tanto las muestras del grupo REF como las del grupo FOT presentaron una morfología predominantemente en forma de aguja (Figura 62a, e, b, f), mientras que en las muestras de los grupos OPT y EAH se observó la presencia mayoritaria de una morfología tipo gel (Figura 62c, g, d, h). A pesar de emplear un MgO sintético recuperado a partir de la dolomita, no se

MOC-DOL-REF MOC-REF (a) (e) X6,000 UANL IIC X6,000 UANL IIC 20kV 2µm 2µm MOC-DOL-FOT MOC-FOT (f) (b) 1 UANL IIC UANL IIC 20kV X6,000 2µm 20kV X6,000 2µm MOC-DOL-OPT MOC-OPT (c) (g) Morfología tipo gel X6,000 UANL IIC 20kV 2µm 20kV X6,000 2µm **UANL IIC** MOC-EAH MOC-DOL-EAH (h) (d) orfología tipo gel UANL IIC X6,000 UANL IIC 20kV X6,000 2um 20kV

observaron cambios significativos en la microestructura de los cementantes, demostrando que el método de síntesis empleado para su elaboración fue el adecuado.

Figura 62 – Imágenes SEM de cada grupo de muestras MOC elaboradas a partir del polvo de MgO sintético recuperado de la dolomita y comercial de grado analítico.

Los espectros de absorción UV-Visible de las muestras MOC fabricadas a partir de distintos MgO (sintético y comercial) se presentan en la Figura 63. De acuerdo con los espectros, se apreció el mismo patrón dentro de un mismo grupo entre el par de muestras. Solamente los MOC funcionalizados con TiO<sub>2</sub> mostraron bordes de absorción similares entre sí con bordes de absorción alrededor de 386 nm (Figura 63b, c, d). A partir de estos espectros, se calculó la energía de banda prohibida, el cual resultó en 3.2 eV. Este valor es consistente con los valores reportados en la literatura para el TiO<sub>2</sub> en fase anatasa [426] y comparables con los resultados obtenidos en la presente investigación (Figura 33). También, se destaca que las muestras MOC fabricadas con dolomita mostraron una mayor absorción de luz, probablemente por las impurezas presentes (Figura 33b-d).



Figura 63 – Resultados UV-Vis de cada grupo de muestras MOC elaboradas a partir del polvo de MgO sintético recuperado de la dolomita y comercial de grado analítico.

# 7.2.1 Actividad fotocatalítica de autolimpieza de las muestras MOC elaboradas a partir del MgO recuperado de la dolomita

La eficiencia de autolimpieza de las muestras MOC fabricadas con MgO sintético y comercial se evaluó mediante la degradación fotocatalítica del colorante RB5 al ser expuesta a la irradiación solar por 24 h (Ir: 695 W/m<sup>2</sup>. HR: 44%. T: 19-31°C). Las eficiencias en el rendimiento de autolimpieza de cada par de muestras MOC pertenecientes a cada grupo fueron calculadas y los resultados se muestran gráficamente en la Figura 64. Los resultados de la evaluación de la eficiencia de autolimpieza mostraron que, independientemente del tipo de MgO utilizado (sintético o comercial), las muestras MOC de cada grupo presentaron actividad fotocatalítica para la degradación del colorante RB5 en condiciones naturales. Sin embargo, se observó que la eficiencia en el rendimiento de autolimpieza de las muestras MOC-DOL fue ligeramente superior a las demás muestras. Después de 24 h de exposición a la irradiación solar, las muestras MOC-DOL demostraron una eficiencia en autolimpieza del 91% para la muestra de referencia, 92% para la muestra fotocatalítica, 91% para la muestra optimizada con CV y 81% para la muestra optimizada con EAH. Estos resultados superan a los alcanzados en investigaciones previas reportadas en la literatura (~75-90% de eficiencia) [107, 160, 166, 409, 410], así como a los obtenidos en las fases anteriores del presente proyecto, donde las muestras fotocatalíticas (MOC-3%TiO<sub>2</sub>) mostraron una remoción del RB5 del 85% (Figura 36c), y las muestras optimizadas [MOC-(1, 3, 5/15)] lograron una remoción del 77% para el mismo colorante (Figura 49c).



Figura 64 – Eficiencia en autolimpieza de la remoción fotocatalítica del colorante RB5 para cada grupo de muestras MOC elaboradas a partir del polvo de MgO sintético recuperado de la dolomita y comercial de grado analítico.

Si bien se observó una leve diferencia en la eficiencia de autolimpieza a favor de las muestras MOC elaboradas a partir de MgO sintético, ambos tipos de muestras proporcionaron resultados satisfactorios y estadísticamente similares. Al aplicar el método LSD de Fisher a los datos de eficacia en autolimpieza se reveló que no existieron diferencias estadísticas significativas entre cada par de muestras MOC dentro de un mismo grupo, con excepción del grupo REF (Tabla 29). Estos resultados demuestran que el MgO sintético puede ser igualmente eficaz en la producción de MOC con capacidades de autolimpieza que con el MgO de grado analítico. De ser así, esto podría respaldar la viabilidad del uso de MgO sintético recuperado de la dolomita en la producción del MOC, lo que abre la puerta a una mayor diversificación en las materias primas utilizadas en la fabricación de estos cementantes. Además, sugiere la posibilidad de reducir la dependencia de recursos comerciales de alto costo y explorar alternativas más sostenibles y económicamente viables para la fabricación de materiales de construcción con propiedades fotocatalíticas.

Grupo	Muestra MOC	Eficiencia en autolimpieza (%)
REF	MOC-DOL-REF	$91.4 \pm 2.4^{a, b}$
	MOC-REF	$85.3\pm3.7^{\text{c, d}}$
FOT	MOC-DOL-FOT	$92.3\pm0.4^{a,b}$
	MOC-FOT	$95.3\pm0.8^{\rm a}$
OPT	MOC-DOL-OPT	$91.1\pm1.1^{a,b}$
	MOC-OPT	$89.6\pm1.8^{\text{b, c}}$
EAH	MOC-DOL-EAH	$81.1 \pm 3.5^{d, e}$
	MOC-EAH	$77.7 \pm 1.6^{\rm e}$

Tabla 29 – Valores promedios de las eficiencias en autolimpieza para cada grupo de muestras MOC elaboradas a partir del polvo de MgO sintético recuperado de la dolomita y del comercial de grado analítico.

Nota: los valores se dan como medias de desviaciones estándar (n=2). Los valores dentro de una columna con una letra común en superíndice significan que no son significativamente diferentes ( $p \ge 0.05$ ).

# 7.2.2 Evaluación de las propiedades mecánicas de las muestras MOC elaboradas a partir del MgO recuperado de la dolomita

Las propiedades mecánicas de las muestras MOC fabricadas a partir del MgO sintético recuperado de la dolomita y del MgO comercial de grado analítico, fueron evaluadas mediante las pruebas de resistencia a la compresión, ensayos por nanoindentación y pruebas de expansión térmica. Los resultados de la resistencia a la compresión (Figura 65) mostraron valores cercanos o con diferencias mínimas entre las muestras analizadas: 26 y 27 MPa para el grupo FOT, 20 y 22 MPa para el grupo OPT, 23 y 21 MPa para el grupo EAH, lo que sugiere una consistencia en el desempeño mecánico independientemente de la fuente de MgO utilizada. Solamente el grupo REF mostró una diferencia notable en la resistencia a la compresión entre las dos muestras MOC, con valores de 19 MPa para la muestra MOC-DOL-REF y 29 MPa para la muestra MOC-REF. Esta discrepancia podría atribuirse a ligeras variaciones en la pureza del MgO sintético y comercial utilizado para su fabricación, o posiblemente a

diferencias en los procesos de fabricación. Por otro lado, en el resto de los grupos, no se observaron diferencias estadísticas significativas en la resistencia a la compresión promedio entre las muestras MOC dentro de un mismo grupo. Los valores promedio de la resistencia a la compresión para los grupos OPT (20 y 22 MPa) y EAH (21 y 23 MPa), resultaron similares entre sí, tanto entre el par de muestras MOC elaboradas con diferente MgO como entre ambos grupos en general. El análisis estadístico reveló que todas las muestras MOC optimizadas pertenecientes a los grupos OPT y EAH compartieron la misma letra en común, lo que indicó que no hubo diferencias estadísticamente significativas entre ellas.



Figura 65 – Resistencia a la compresión de cada grupo de muestras MOC elaboradas a partir del polvo de MgO sintético recuperado de la dolomita y comercial de grado analítico. Las medias que no comparten una letra en común en superíndice son significativamente diferentes.

Los resultados de la dureza superficial obtenidos mediante la técnica de nanoindentación se presentan en la Figura 66. El análisis de los datos reveló que, en la mayoría de los grupos, las muestras MOC elaboradas con MgO sintético exhibieron, en general, una dureza superficial promedio ligeramente superior en comparación con

aquellas fabricadas con MgO comercial. Sin embargo, en el grupo OPT, se observó un comportamiento inverso, con una dureza superficial promedio ligeramente mayor para las muestras MOC elaboradas con el MgO comercial (Figura 66). Por su parte, un análisis estadístico exhaustivo utilizando el método de Fisher demostró que no existieron diferencias significativas entre los pares de muestras con diferente tipo de MgO, tanto dentro de un mismo grupo como en el resto de las mezclas elaboradas. Esto al compartir todas las muestras MOC una misma letra (Figura 66). Ambos resultados son reveladores dado que demuestran que el MgO sintético recuperado a partir del mineral dolomita es capaz de conferir propiedades mecánicas comparables a las muestras fabricadas con un reactivo de grado analítico (y de mayor costo). Esto podría significar que el MgO sintético elaborado por este grupo de investigación podría sustituir competentemente al MgO comercial sin afectar significativamente el rendimiento mecánico del MOC.



Figura 66 – Dureza superficial de cada grupo de muestras MOC elaboradas a partir del polvo de MgO sintético recuperado de la dolomita y comercial de grado analítico. El análisis estadístico se llevó a cabo mediante el método LSD de Fisher. Los valores se dan como medias de desviaciones estándar (n=5). Las medias que no comparten una letra en común en superíndice son significativamente diferentes.

### 7.2.3 Análisis del coeficiente de estabilidad a la humedad de las muestras MOC elaboradas a partir del MgO recuperado de la dolomita

Los ensayos de estabilidad a la humedad se llevaron a cabo siguiendo las pautas establecidas por la norma ISO 60270-01. En estos ensayos, las muestras MOC se sometieron a condiciones de alta humedad continua en una cámara de intemperismo acelerado por 24 h. Tras la exposición a la humedad, se midió nuevamente la dureza superficial de las muestras MOC mediante pruebas de nanoindentación y se calculó el CEH, donde un valor cercano a 1 indica una alta estabilidad. Analizando el diagrama (Figura 67), se apreciaron que los grupos REF y FOT exhibieron valores de CEH relativamente más bajos, en el rango de 0.54 a 0.39. Esta tendencia se atribuyó a la configuración estructural de este par de grupos de muestras MOC, caracterizada por una mayor predominancia de la morfología tipo aguja, así como a la ausencia de aditivos que puedan inhibir o ralentizar el proceso de hidrólisis que afecta a este cementante. Por otro lado, las mezclas optimizadas (grupos OPT y EAH) revelaron los valores más altos de CEH, lo que confirma que bajo esta configuración composicional se logra mantener la estabilidad a la humedad de las muestras MOC, sin importar el tipo de MgO empleado. Principalmente con la mezcla optimizada con CV (grupo OPT) donde los valores de CEH rondaban los 0.90 para las muestras fabricadas con el MgO sintético y 0.95 para las muestras preparadas con el reactivo comercial. No obstante, no hubo diferencias estadísticas significativas, lo que indica que el MgO sintético fue capaz de conferir una estabilidad a la humedad similar con la mezcla optimizada. Este mismo análisis estadístico reveló que, si bien las muestras MOC optimizadas con escoria de alto horno (grupo EAH) presentaron valores promedios de CEH relativamente más bajos (0.73-0.66) en comparación con el grupo OPT, estas diferencias no fueron estadísticamente significativas. Este resultado, junto con lo visto en la resistencia a la compresión, revela cierta viabilidad de la EAH como sustituto de la CV para la mezcla MOC optimizada. Por su parte, los grupos REF y FOT de muestras MOC mostraron diferencias estadísticas significativas con el grupo OPT al no compartir ninguna letra, demostrando la necesidad de agregar aditivos que regulen el proceso de hidrólisis del MOC.



Figura 67 – Coeficiente de estabilidad a la humedad (CEH) de cada grupo de muestras MOC elaboradas a partir del polvo de MgO sintético recuperado de la dolomita y comercial de grado analítico. El análisis estadístico se llevó a cabo mediante el método LSD de Fisher. Los valores se dan como medias de desviaciones estándar (n=2). Las medias que no comparten una letra en común en superíndice son significativamente diferentes.

# 7.3 Conclusiones particulares sobre la recuperación del MgO a partir del mineral dolomita

Se determinaron las condiciones óptimas para la síntesis del MgO a partir de la dolomita, lo que permitió la producción de diversos tipos de mezclas de MOC a partir de este compuesto con resultados químicos, mecánicos, fotocatalíticos y de estabilidad a la humedad bastante favorables.

 La mayoría de las muestras presentaron CaCO<sub>3</sub> como fase principal, mientras que el MgO solo se identificó de manera casi exclusiva en la muestra MgO-13, la cual presentó un área superficial más alta (146.1 m²/g).

- Los análisis FTIR, SEM y UV-Vis revelaron que las propiedades químicas y mecánicas de las muestras MOC no se vieron afectadas por el tipo de MgO utilizado (sintético o comercial).
- La eficiencia de autolimpieza de las muestras MOC fabricadas a partir del mineral dolomita fue ligeramente superior (92% en 24h) bajo irradiación solar en comparación con las muestras MOC elaboradas con MgO comercial de grado analítico
- La resistencia a la compresión de las muestras de MOC fue similar entre las elaboradas con MgO sintético (20-26 MPa) y comercial (21-27 MPa), sugiriendo que la fuente de MgO no impactó significativamente en el desempeño mecánico.
- 5. La dureza superficial resultó ligeramente superior en las muestras fabricadas con dolomita.
- En los ensayos de estabilidad a la humedad, las mezclas optimizadas del grupo OPT exhibieron los valores más altos de CEH (0.90-0.95), independientemente del tipo de MgO utilizado.
- 7. Aunque hubo contrastes entre los valores CEH de las muestras optimizadas con ceniza volante (0.90-0.95) y escoria de alto horno (0.73-0.66), el análisis estadístico reveló que no hubo diferencias significativas, lo que sugiere la viabilidad de la EAH como sustituto de la CV en la mezcla MOC optimizada.

### Capítulo 8

## Recuperación del TiO<sub>2</sub> a partir del mineral ilmenita

Con el objetivo de recuperar el TiO<sub>2</sub> a partir del mineral ilmenita (FeTiO<sub>3</sub>), se realizó un método siguiendo las condiciones de análisis establecidas por [87]. El material fue etiquetado como FeTiO<sub>3</sub>-X. Posteriormente se modificaron algunos parámetros con el fin de incrementar la recuperación del TiO<sub>2</sub> a partir de FeTiO<sub>3</sub>. A continuación, se presentan los resultados de la caracterización y aplicación de estas nanopartículas en el MOC.

# 8.1 Caracterización de las muestras recuperadas a partir del mineral ilmenita

De acuerdo con las imágenes SEM, la muestra FeTiO<sub>3</sub>-X presentó tamaños de partícula por encima de la escala micrométrica, mostrando morfologías irregulares (Figura 68a, b). Por su parte, las muestras FeTiO<sub>3</sub>-A y FeTiO<sub>3</sub>-B presentaron morfologías irregulares y porosas, con partículas aparentemente aglomeradas (Figura 68c, d). Se presume que la alta temperatura de calcinación (800°C durante 2 h) indujo la fusión y posteriormente sinterización de las partículas, lo que explicaría su tamaño y morfología. Las muestras FeTiO<sub>3</sub>-C y FeTiO<sub>3</sub>-D exhibieron una morfología similar a la muestra FeTiO<sub>3</sub>-X, con morfologías y tamaños de grano irregulares, a pesar de las variaciones en las condiciones de análisis (Figura 68e, f).



Figura 68 – Imágenes SEM de las muestras obtenidas por lixiviación de la ilmenita en ácidos débiles bajo diferentes condiciones de análisis. (a) y (b) FeTiO<sub>3</sub>-X (c) FeTiO<sub>3</sub>-A (d) FeTiO<sub>3</sub>-B (e) FeTiO<sub>3</sub>-C (f) FeTiO<sub>3</sub>-D

El análisis por EDS de las muestras reveló la presencia de diversos elementos químicos (Tabla 30). Se detectaron remanentes de Fósforo en todas las muestras analizadas, con concentraciones superiores al 21%wt., lo que sugiere la necesidad de optimizar el proceso de lavado para eliminar eficazmente los residuos del ácido

empleado en la síntesis. El Silicio solo se identificó en las muestras FeTiO<sub>3</sub>-X y FeTiO<sub>3</sub>-B, mientras que el Hierro se encontró en bajas concentraciones y con escasa variación entre las muestras, con un valor promedio cercano al 5%wt. Estos resultados indican una efectiva remoción de la mayor parte del Hierro durante el proceso de síntesis, dejando un remanente que podría ser beneficioso para los objetivos de la investigación.

Muestra -	Elemento				
	Oxigeno	Fosforo	Titanio	Hierro	Silicio
FeTiO <sub>3</sub> -X	49.24	23.62	21.67	4.54	0.93
FeTiO <sub>3</sub> -A	42.95	25.10	26.53	5.43	
FeTiO <sub>3</sub> -B	45.13	22.38	26.06	5.41	1.02
FeTiO <sub>3</sub> -C	46.70	21.81	25.80	5.69	
FeTiO <sub>3</sub> -D	47.44	21.28	25.02	6.27	

Tabla 30 – Resultados del análisis EDS de las muestras obtenidas por lixiviación de la ilmenita en ácidos débiles bajo diferentes condiciones de análisis.

En el análisis de FTIR se observó la presencia de una banda de absorción en 1266 cm<sup>-1</sup> debido a los modos de estiramiento de los enlaces CO [427]. Una banda de absorción en 1044 cm<sup>-1</sup> asignados a los modos de vibración de los enlaces SiO [428]. También, se observaron dos bandas de vibración asociadas con los grupos fosfato (PO4<sup>3-</sup>), una en 958 cm<sup>-1</sup> y otra en 933 cm<sup>-1</sup> (Figura 69) [429, 430]. Esto indica la persistencia del ácido ortofosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) empleado en la digestión. Por último, se detectaron bandas de absorción en 642 y 585 cm<sup>-1</sup>, que probablemente podrían estar relacionadas con enlaces MO (M = Ti, Fe) [431, 432]. No se detectaron otras bandas de absorción relacionadas con otros compuestos o elementos en las muestras obtenidas por lixiviación ácida, independientemente de las condiciones específicas del experimento.



Figura 69 – Resultados FTIR de las muestras obtenidas por lixiviación de la ilmenita en ácidos débiles bajo diferentes condiciones de análisis.

Los resultados mediante DRX mostraron reflexiones relacionadas con fosfatos de Hierro y Titanio [FeTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] (ICDD 00-089-716) en las muestras FeTiO<sub>3</sub>-A y FeTiO<sub>3</sub>-B. Mientras que, las muestras FeTiO<sub>3</sub>-C y FeTiO<sub>3</sub>-D presentaron una baja cristalinidad (Figura 70). Esta baja cristalinidad podría atribuirse a la menor temperatura de calcinación empleada durante su síntesis (600°C) en comparación con las muestras FeTiO<sub>3</sub>-A y FeTiO<sub>3</sub>-B sintetizadas a 800°C (véase Tabla 13).



Figura 70 – Resultados DRX de las muestras obtenidas por lixiviación de la ilmenita en ácidos débiles bajo diferentes condiciones de análisis.

# 8.2 Optimización del diseño para incrementar la recuperación del TiO<sub>2</sub> a partir del mineral ilmenita

Con el fin de incrementar la recuperación del  $TiO_2$  a partir de la ilmenita, se llevó a cabo un diseño de experimento multivariable *Plackett-Burman* donde se modificaron cinco factores, a dos niveles (alto y bajo), con un punto central. Los factores y niveles del diseño de experimento se muestran en la Tabla 14.

De acuerdo con el análisis FTIR, todas las muestras de  $TiO_2$  del diseño de experimento mostraron muchas similitudes en sí (Figura 71). Se identificaron bandas de vibración alrededor del 2000-2200 cm<sup>-1</sup> asignadas a los enlaces CO [433, 434]. Una banda de absorción en 1021 cm<sup>-1</sup> que podría asociarse con los nodos de estiramiento de los enlaces SiO [428], la cual se mostró con mayor intensidad en la muestra FeTiO<sub>3</sub>-08. Además, se detectaron bandas de absorción en longitudes de onda inferiores a 1000

#### UANL

cm<sup>-1</sup>, que podrían estar relacionadas con las vibraciones de estiramiento de los enlaces MO (M=Ti, Fe) [431, 432].



Figura 71 – Espectros FTIR de las muestras del diseño de experimento para optimizar la recuperación del TiO<sub>2</sub> a partir del mineral ilmenita.

Por su parte, los difractogramas presentaron una mezcla de fases compuestas principalmente por Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ICDD: 00-089-0597), Fe<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>9</sub> (ICDD: 00-040-0850) y Ti(OH)PO<sub>4</sub> (ICDD: 00-036-0697), en la mayoría de los casos, con pequeñas cantidades de rutilo (ICDD: 01-076-0317) y anatasa (ICDD: 01-084-1286) (Figura 72). El análisis semicuantitativo evidenció que la muestra FeTiO<sub>3</sub>-08 exhibió el contenido más alto de rutilo [TiO<sub>2</sub> (r)], junto una menor cantidad de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 72b).



Figura 72 – (a) Difractogramas de las muestras del diseño de experimento para optimizar la recuperación del TiO<sub>2</sub> a partir del mineral ilmenita. (b) Análisis semicuantitativo del contenido de las fases en cada muestra del diseño de experimento. TiO<sub>2</sub> (a): anatasa. TiO<sub>2</sub> (r): rutilo.

Por otro lado, las imágenes SEM exhibieron una morfología heterogénea en la mayoría de las muestras del diseño de experimento, probablemente debido a las distintas fases cristalinas presentes en las mismas (Figura 73). La mayoría de las muestras presentaron agregados irregulares de tamaño superior a 1 µm (Figura 73a, b,

d, f). Mientras que, la muestra FeTiO<sub>3</sub>-12 exhibió un tamaño de partícula mayor (>5  $\mu$ m), presentando además cierta rugosidad superficial evidente (Figura 73e). En cambio, la muestra FeTiO<sub>3</sub>-08 exhibió una morfología más regular compuesta principalmente por partículas poliédricas, algunas de ellas en disposición semiesférica (Figura 73c).



Figura 73 – Imágenes SEM representativas de las muestras del diseño de experimento para optimizar la recuperación del TiO<sub>2</sub> a partir del mineral ilmenita. (a) FeTiO<sub>3</sub>-04, (b) FeTiO<sub>3</sub>-07, (c) FeTiO<sub>3</sub>-08, (d) FeTiO<sub>3</sub>-09, (e) FeTiO<sub>3</sub>-12, (f) FeTiO<sub>3</sub>-13.

La absorción de luz de las muestras de TiO<sub>2</sub> sintetizadas a través del diseño de experimento se investigó mediante espectroscopia UV-Vis y los resultados se muestran en la Figura 74. En general, todas las muestras exhibieron una amplia absorción de luz que abarcó desde los 300 hasta los 800 nm (Figura 74a). La mayoría de las muestras del diseño de experimento mostraron cierta absorción en la región de luz visible. Los datos obtenidos se convirtieron con la función de remisión de Kubelka-Munk para calcular las energías de la banda prohibida (Figura 74b). La mayoría de las muestras mostraron energías de banda prohibida inferiores que 2.0 eV, características de los óxidos de Hierro, por ejemplo, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, etc. [435, 436]; Mientras que, la muestra FeTiO<sub>3</sub>-08 exhibió una energía de banda prohibida de alrededor de 3.1 eV, posiblemente debido a su composición química basada principalmente en TiO<sub>2</sub>.



Figura 74 – (a) Espectros de absorción UV-Vis y (b) Función Kubelka-Munk, de las muestras del diseño de experimento para optimizar la recuperación del TiO<sub>2</sub> a partir del mineral ilmenita.

Con base en los resultados obtenidos, se eligió la muestra FeTiO<sub>3</sub>-08 por ser la muestra que menos impurezas mostró y la que mayor proporción de TiO<sub>2</sub> tuvo presente. Además de mostrar una energía de banda prohibida de 3.1 eV, similar a lo reportado en el TiO<sub>2</sub> comercial utilizado en el presente estudio (ver Figura 28d).

# 8.2.1 Actividad de autolimpieza de distintas mezclas MOC funcionalizadas con TiO<sub>2</sub> recuperado de la ilmenita

Para evaluar el rendimiento de autolimpieza de los MOC funcionalizados con el TiO<sub>2</sub> sintético recuperado de la ilmenita se elaboraron distintas muestras cementantes utilizando la mezcla optimizada, tanto con CV (MOC-ILM-OPT) como con EAH (MOC-ILM-EAH), y se comparó su actividad con aquellas mezclas optimizadas y funcionalizadas con el TiO<sub>2</sub> comercial (MOC-OPT y MOC-EAH). Además, se elaboró una muestra MOC de referencia para fines comparativos (MOC- REF). La eficiencia fotocatalítica se evaluó mediante la degradación del colorante RB5 al ser expuesta a la irradiación solar por 24 h (Ir: 671 W/m<sup>2</sup>. HR: 51%. T: 25-37°C). Los resultados de las eficiencias en el rendimiento de autolimpieza de cada mezcla MOC se muestran gráficamente en la Figura 75. Los resultados de la evaluación demostraron que la muestra MOC optimizada (MOC-OPT) exhibió la más alta eficiencia con un ~96% en la remoción del colorante RB5 después de 24 h de exposición a la irradiación solar, seguida de la muestra MOC-EAH con un 94%. Por su parte, las muestras MOC funcionalizadas con el TiO<sub>2</sub> sintético recuperado de la ilmenita, exhibió una actividad fotocatalítica relativamente más baja de 78% para la muestra MOC-ILM-OPT y 75% para la muestra MOC-ILM-EAH. Es posible que la presencia de impurezas en estas muestras, principalmente fosfatos, haya afectado en su rendimiento fotocatalítico.



Figura 75 – Eficiencia en autolimpieza de la remoción fotocatalítica del colorante RB5 de cada mezcla MOC funcionalizadas con TiO<sub>2</sub> sintético y comercial.

Al aplicar el método LSD de Fisher a los datos de eficiencia de autolimpieza se reveló que hubo una diferencia estadística significativa cuando las mezclas MOC se componían con distinto tipo de TiO<sub>2</sub> (sintético o comercial), al no compartir una letra en común (Tabla 31). Estos resultados demuestran que el TiO<sub>2</sub> sintético todavía no es tan efectivo en la actividad de autolimpieza en comparación con el  $TiO_2$  comercial, sin embargo, su rendimiento es aún competitivo con aquellos reportados en la literatura (ver Tabla 3).

Tabla 31 – Valores promedios de las eficiencias en autolimpieza de cada mezcla MOC funcionalizadas con TiO<sub>2</sub> sintético y comercial.

Muestra MOC	Eficiencia en autolimpieza (%)
MOC-FOT	$90.2\pm5.7^{\rm a}$
MOC-OPT	$96.1\pm0.9^{\mathrm{a}}$
MOC-EAH	$94.1\pm0.3^{\text{a}}$
MOC-ILM-OPT	$78.6 \pm 1.1^{b}$
MOC-ILM-EAH	$75.8 \pm 0.1^{b}$

Nota: los valores se dan como medias de desviaciones estándar (n=2). Los valores dentro de una columna con una letra común en superíndice significan que no son significativamente diferentes ( $p \ge 0.05$ ).

# 8.3 Conclusiones particulares sobre la recuperación del TiO<sub>2</sub> a partir del mineral ilmenita

Se recuperó  $TiO_2$  a partir del mineral ilmenita utilizando un diseño de experimento multivariable, lo que permitió la producción de muestras MOC optimizadas con rendimientos de autolimpieza competitivos.

- Se implementó una metodología que permitió la obtención de un compósito basado en TiO<sub>2</sub> (en fase rutílica) y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a partir del mineral de ilmenita.
- Los compósitos sintetizados exhibieron absorción en la región UV-Visible del espectro solar.
- 3. El análisis por DRX y SEM demostró que la temperatura de calcinación influyó en la cristalinidad y en la microestructura de las muestras.

4. El compósito sintetizado fue activo para la remoción de RB5 (78-75%), no obstante, su eficiencia fue inferior a las nanopartículas comerciales de anatasa debido a la presencia de impurezas que podrían disminuir la absorción de luz y el área superficial.

### **Conclusiones generales y recomendaciones**

### \* Conclusiones generales

- En este proyecto doctoral se diseñaron, fabricaron y evaluaron cementos alternativos, ecoeficientes y sustentables de oxicloruro de magnesio con propiedades fotocatalíticas, los cuales mostraron una excelente actividad autolimpiante y antimicrobiana bajo irradiación solar, marcando un hito en documentar y evaluar por primera vez ambas propiedades fotocatalíticas en un cemento MOC.
- Se optimizó la formulación de los cementos MOC en aras de lograr una mejor estabilidad a la humedad en conjunto con una alta actividad fotocatalítica, a través de un diseño de experimento multivariable que involucró el uso de aditivos (AC y CV), junto con variaciones en la relación molar M/H.
- 3. También se logró la recuperación del MgO a partir del mineral dolomita, mediante un diseño de experimento multivariable, simple y de bajo costo, para fabricar muestras MOC con rendimientos químicos, microestructurales, mecánicos y fotocatalíticos comparables a las de aquellos fabricados con MgO comercial de grado analítico.
- 4. Se demostró la relación molar M/H 5/14 como la mejor opción para la fabricación del MOC, ya que equilibra la presencia de la fase mineral con su morfología tipo aguja, lo que en conjunto mejora las propiedades mecánicas del cementante. No obstante, al añadir diferentes componentes, esta relación fue optimizada a 5/15 para incrementar la resistencia mecánica y la estabilidad a la humedad, manteniendo la alta actividad fotocatalítica del MOC.

- 5. A partir de los resultados obtenidos, se recomienda utilizar un contenido del 3 %wt. TiO<sub>2</sub> en compuestos MOC fotocatalíticos, ya que esta concentración proporciona una actividad autolimpiante efectiva y se activa de manera eficiente la propiedad antimicrobiana, logrando rendimientos aceptables con costos mínimos.
- 6. Los prototipos MOC optimizados mostraron una actividad fotocatalítica de autolimpieza mejorada en la remoción de diferentes contaminantes (MB: 94%, RhB: 100% y MY: 66%) bajo irradiación solar, que en conjunto abarcan todo el espectro de luz visible. Lo que demuestra un amplio rango de actividad de estos materiales para remover una gran cantidad de contaminantes atmosféricos. También, dicha mezcla óptima mostró excelentes actividades antimicrobianas contra una diversas de bacterias (*E. coli*, *S aureus*, *Salmonella sp* y *L. monocytogenes*), exhibiendo diámetros de ZDI superiores a los 22 mm.
- El MOC optimizado exhibió una excelente resistencia al deterioro ambiental, manteniendo su apariencia visual prácticamente intacta tras una exposición prolongada a la intemperie durante 90 días.
- 8. El análisis costo-beneficio sugiere una mayor rentabilidad a largo plazo del MOC optimizado en comparación con el CPO. Su menor impacto ambiental, derivado de la reducción de la contaminación atmosférica, lo podrían convertir en una opción atractiva para proyectos de construcción sostenibles.
- 9. El MOC optimizado representa una alternativa prometedora para la construcción sostenible, ofreciendo propiedades fotocatalíticas de autolimpieza y antimicrobianas superiores a menor costo. Sin embargo, aún quedan algunos retos por superar como son la viabilidad comercial del MOC, explorar métodos de producción escalables y rentables, establecer normas y regulaciones que aseguren la calidad y seguridad en su aplicación, llevar a cabo una evaluación de ciclo de vida para considerar su impacto ambiental,

aumentar la conciencia y la aceptación del MOC optimizado en la industria de la construcción, entre otras más. El desarrollo del MOC fotocatalítico es un campo de investigación en alza con un gran potencial para la construcción verde. Abordar los retos mencionados y aprovechar las oportunidades disponibles permitirá que el MOC se convierta en una realidad viable y contribuya a un futuro más sostenible en la industria de la construcción.

10. El presente trabajo doctoral representa un avance significativo en la investigación de cementos MOC con propiedades fotocatalíticas y antimicrobianas, ofreciendo una alternativa sostenible al cemento Portland. Se logró mejorar la estabilidad a la humedad del MOC, manteniendo su alta eficiencia en autolimpieza y desinfección bajo luz solar, lo que lo convierte en un material sustentable e ideal para aplicaciones en exteriores. Además, se desarrolló un método simple y económico para recuperar MgO de dolomita, lo que podría reducir costos y el impacto ambiental en su producción. Las propiedades fotocatalíticas del MOC optimizado, junto con su resistencia al deterioro ambiental y su viabilidad económica, potencian sus aplicaciones en la construcción verde y en infraestructuras críticas para la salud pública.

### Recomendaciones

 Pruebas piloto en diferentes tipos de estructuras: Se propone llevar a cabo pruebas piloto en una amplia gama de estructuras civiles, que abarquen desde escuelas y hospitales hasta comercios, oficinas, bancos, aeropuertos, túneles, centros comerciales, espacios públicos, entre otros. Estas pruebas piloto brindarán una oportunidad invaluable para evaluar el desempeño del cemento MOC optimizado en condiciones reales de uso y en diversos entornos ambientales. Se podrían seleccionar diferentes tipos de estructuras representativas (paneles, elementos decorativos, etc.) para garantizar la diversidad de aplicaciones y exigencias específicas. Durante estas pruebas, se podría monitorear y evaluar el comportamiento del cemento MOC optimizado en términos de autolimpieza, actividad antimicrobiana y mejora de la calidad del aire interior. Esto implicaría realizar mediciones y análisis periódicos para evaluar la eficiencia del material en la eliminación de contaminantes atmosféricos, la inhibición del crecimiento de microorganismos patógenos y la reducción de la contaminación en espacios interiores. Además, estas pruebas piloto podrían proporcionar retroalimentación directa de los usuarios y propietarios de las estructuras, lo que permitiría identificar posibles áreas de mejora y ajuste en el desempeño del cemento MOC optimizado.

- 2. Monitoreo del impacto ambiental: Se sugiere implementar un sistema de monitoreo para evaluar el impacto ambiental del cemento MOC optimizado en las estructuras donde se aplique este material innovador. Este sistema de monitoreo podría comprender una serie de medidas y análisis destinados a evaluar diversos aspectos del impacto ambiental. Por ejemplo, se podría llevar a cabo la medición continua de la concentración de contaminantes atmosféricos tanto en el interior como en el exterior de las estructuras, con el fin de evaluar la capacidad del cemento MOC para reducir la presencia de agentes contaminantes en el aire y mejorar la calidad del aire interior. Además, se podría realizar un seguimiento de la reducción de la suciedad en las superficies tratadas con cemento MOC, lo que proporcionaría información adicional sobre la eficacia del material en términos de autolimpieza y mantenimiento de la apariencia visual de las estructuras. Por otro lado, se podría llevar a cabo un monitoreo de la presencia de microorganismos patógenos en las superficies tratadas, con el objetivo de evaluar la capacidad antimicrobiana del cemento MOC y su contribución a la creación de entornos interiores más saludables.
- 3. Estudios en diferentes ambientes: Se propone llevar a cabo investigaciones adicionales para establecer la aplicabilidad del MOC en diversas condiciones meteorológicas y geográficas. La diversidad climática y las variaciones en las condiciones socioeconómicas en varias partes del país podrían influir en el rendimiento y la efectividad de los materiales MOC fotocatalíticos, por lo que

una investigación más profunda y específica en estos aspectos podría proporcionar información esencial sobre el potencial y los desafíos asociados por el uso del MOC fotocatalíticos. La información obtenida podría coadyuvar a desarrollar estrategias únicas y adaptadas a cada entorno geográfico y socioeconómico, optimizando así el uso del MOC fotocatalítico para aplicaciones prácticas.

- 4. Investigación de otros desechos industriales: Se recomienda explorar el potencial de utilizar otros desechos industriales como aditivos en la formulación del cemento MOC optimizado. A lo largo de la investigación, se ha demostrado la excelente capacidad de cementación que presenta el MOC para incorporar una amplia variedad de aditivos. Estos desechos industriales podrían provenir de diversas fuentes, como la industria metalúrgica, petroquímica, agrícola, alimentaria, entre otras. La incorporación de estos materiales como aditivos en el cemento MOC no solo podría ofrecer beneficios en términos de mejora de las propiedades del material, como resistencia mecánica, durabilidad y estabilidad química, sino que también podría contribuir a la reducción de costos de producción y a la consolidación de una economía circular en la industria de la construcción. Al reutilizar y valorizar estos desechos industriales como aditivos en el cemento MOC, se podría reducir la dependencia de recursos naturales no renovables y disminuir la generación de residuos, lo que tendría un impacto positivo en la sostenibilidad ambiental y económica de la industria de la construcción. Además, la investigación de nuevos aditivos también podría abrir nuevas oportunidades de colaboración con diferentes sectores industriales y promover la innovación en el desarrollo de materiales de construcción más sostenibles y respetuosos con el medio ambiente.
- 5. *Evaluación de propiedades adicionales:* Se sugiere investigar la posibilidad de incorporar otras nanopartículas o aditivos al cemento MOC con el fin de dotarlo de propiedades adicionales que puedan ampliar su rango de

aplicaciones y mejorar su rendimiento en diferentes contextos. Entre las propiedades adicionales que podrían ser objeto de estudio se encuentran las propiedades autorreparables, que permitirían al cemento MOC reparar automáticamente fisuras o grietas que puedan surgir durante su vida útil, principalmente si estas se generaron debido a su baja estabilidad a la humedad, prolongando así su durabilidad y reduciendo la necesidad de mantenimiento. De igual manera, se podría investigar la incorporación de aditivos hidrofóbicos, que conferirían al cemento MOC la capacidad de repeler el agua y reducir la absorción de humedad hacia el interior del cementante.

- 6. Determinar la eficiencia de la inactivación de hongos: Se recomienda realizar estudios para evaluar y determinar la eficiencia del cemento MOC optimizado en la inactivación de hongos. Estos estudios deben incluir una amplia variedad de especies específicas de hongos que son relevantes en aplicaciones prácticas, como *Aspergillus*, *Penicillium* o *Fusarium*, y otras cepas comunes presentes en entornos interiores y exteriores. Incluso llevando a pruebas bajo diferentes condiciones ambientales, que abarquen variaciones en la humedad, la temperatura y la exposición a la luz solar, con el fin de comprender completamente la efectividad del MOC en una variedad de escenarios.
- 7. Investigación sobre la inactivación de virus: Se recomienda investigar el potencial del cemento MOC optimizado para inactivar virus, como el COVID-19. Esta investigación podría abordar varios aspectos, desde estudios de laboratorio que analicen la capacidad del material para desactivar el virus en condiciones controladas hasta pruebas en entornos más representativos de la vida real, como entornos hospitalarios, transporte público y espacios de trabajo.
- 8. Análisis del ciclo de vida: Se recomienda realizar un análisis del ciclo de vida del cemento MOC para evaluar su impacto ambiental desde la extracción de las materias primas hasta su disposición final. Este análisis incluiría la evaluación de los recursos naturales utilizados en la producción del cemento

MOC, así como la energía consumida durante su fabricación y transporte. Además, se examinarían los posibles impactos ambientales asociados con el uso del cemento MOC durante su vida útil, como las emisiones de gases de efecto invernadero, la generación de residuos y el consumo de agua. Se recomienda identificar las etapas del ciclo de vida del cemento MOC que tienen el mayor impacto ambiental para poder implementar estrategias de mejora específicas en esas áreas. Este análisis proporcionaría información esencial para optimizar el proceso de producción del MOC y desarrollar prácticas más sostenibles que reduzcan su huella ambiental global. Además, permitiría comparar el impacto ambiental real del MOC con otras opciones de materiales de construcción, lo que ayudaría a tomar decisiones informadas sobre su uso en proyectos de construcción sostenibles.

9. Desarrollo de normas y estándares: Se sugiere promover el desarrollo de normas y estándares para la producción, caracterización y aplicación del cemento MOC, especialmente en esta región geográfica. La elaboración de una norma técnica permitiría garantizar la calidad, la seguridad y el desempeño óptimo de este material, propiciando su adopción en proyectos de construcción e impulsando la innovación en el sector. Estos estándares podrían abordar aspectos clave como la composición química y mineralógica del cemento MOC, los métodos de fabricación y curado, las propiedades mecánicas y de durabilidad, así como los requisitos de rendimiento en diferentes aplicaciones estructurales. Además, estas normativas podrían incluir pautas para la evaluación de la compatibilidad del cemento MOC con otros materiales de construcción comúnmente utilizados, así como para la correcta aplicación y mantenimiento de las estructuras construidas con este material. Una regulación oficial de este tipo brindaría confianza a los consumidores y posicionaría a México como un país vanguardista en la implementación de nuevos materiales de construcción, generando beneficios tanto para la industria como para la economía nacional.

- 10. *Construcción sostenible:* el cemento MOC optimizado tiene el potencial de revolucionar la industria de la construcción al ofrecer una alternativa sostenible, duradera y multifuncional a los materiales convencionales. Por lo que se espera que este cementante se convierta en una opción viable y atractiva para la construcción sostenible, contribuyendo a la reducción de la contaminación ambiental, la mejora de la calidad del aire y la creación de espacios habitables más saludables. Su menor impacto ambiental, su alta eficiencia energética y sus propiedades fotocatalíticas lo pueden convertir en una elección atractiva para la construcción de edificios verdes.
- 11. Establecimiento de una colaboración con el CIETT-UANL: Se sugiere establecer una estrecha colaboración con el Centro de Incubación de Empresas y Transferencia de Tecnología de la Universidad Autónoma de Nuevo León (CIETT-UANL) para desarrollar un plan de transferencia tecnológica con los prototipos MOC optimizado. La transferencia de tecnología se realizaría principalmente a través del modelo de Propiedad Industrial. Este enfoque se centraría en el análisis de las técnicas empleadas para la elaboración del cemento MOC optimizado, además de la creación de informes de viabilidad relacionados con la propiedad industrial. Asimismo, se llevaría a cabo una gestión integral de la propiedad intelectual que incluiría la redacción de memorias técnicas, la solicitud de patentes, la creación de modelos de utilidad y el desarrollo de diseños industriales nacionales, todo ello conforme a las directrices del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (IMPI). Adicionalmente, se prepararía la documentación legal necesaria para la presentación de solicitudes de registro de marca nacional. Por último, se efectuaría el seguimiento, análisis y elaboración de los documentos requeridos para responder a los requisitos de examen de forma y fondo, así como a las citas de pago y su presentación ante el IMPI. Gracias a la asistencia del CIETT-UANL en la protección de la propiedad intelectual asociada con el desarrollo de este nuevo tipo de cemento MOC, se implementarían las medidas necesarias para salvaguardar la innovación. Por otro lado, el centro también podría ayudar,

en la medida de lo posible, a identificar y establecer relaciones con potenciales socios industriales, como empresas de construcción, fabricantes de materiales de construcción y distribuidores, que estén interesados en adoptar y promover el nuevo cemento MOC en el mercado. Esta colaboración estratégica con el CIETT-UANL podría garantizar el éxito de los prototipos MOC optimizado y acelerar su introducción en la industria de la construcción.

## Divulgación y participación en congresos

En el marco del proyecto de investigación doctoral, se han publicado dos artículos científicos en revistas especializadas JCR de alto impacto, ambos en idioma inglés. Dos artículos más se encuentran en fase de desarrollo. Adicionalmente, se ha publicado un artículo de divulgación científica que ofrece una revisión general sobre el uso del TiO<sub>2</sub> en la fabricación de materiales de construcción inteligentes con propiedades fotocatalíticas. A su vez, se ha contribuido con un capítulo de libro que aborda la temática del uso de geopolímeros en procesos fotocatalíticos y su relevancia en el contexto de la economía circular.

### \* Artículos científicos

Rodríguez-Alfaro, L.F., Torres-Martínez, L.M., Treviño-Garza, M.Z., Vázquez-Guillén, J.M., Rodríguez-Padilla, C., y Luévano-Hipólito, E., (2023) *Exploring the self-cleaning and antimicrobial efficiency of the magnesium oxychloride cement composites*. Ceramics International. 49(13), pp 21370-21383. ISSN 0272-8842 <u>https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.03.266</u>


Rodríguez-Alfaro, L.F., Torres-Martínez, L.M., Treviño-Garza, M.Z., Vázquez-Guillén, J.M., Rodríguez-Padilla, C., y Luévano-Hipólito, E., (2024) Design and fabrication of photocatalytic magnesium oxychloride cement with improved moisture stability: A step towards sustainable construction. Construction and Building Materials. 414, 134804, ISSN 0950-0618 https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.134804



- Rodríguez-Alfaro, L.F., Torres-Martínez, L.M., y Luévano-Hipólito, E., (2024) Novel eco-friendly magnesium oxychloride cement: Glucose-assisted MgO recovery from dolomite as a key ingredient. En proceso.
- Fabela-Cedillo M.G., Rodríguez-Alfaro L.F., Torres-Martínez L.M., Luévano-Hipólito E., (2024) Multifunctional TiO<sub>2</sub>(r)/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photocatalytic composites obtained from ilmenite ore. En proceso.
- Rodríguez-Alfaro, L.F., Torres-Martínez, L.M., y Luévano-Hipólito, E., (2024) Towards photocatalytic magnesium oxychloride cement: a review of success cases and open challenges. En proceso

### \* Artículos de divulgación

Rodríguez-Alfaro, L., Luévano Hipólito, E., & Torres-Martínez, L. (2023). Nanopartículas de TiO<sub>2</sub> fotocatalíticas incorporadas en materiales de construcción. ¡Construyamos edificios inteligentes! Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología, 17(32), 1-39. https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2024.32.69737

ARTÍCULOS DE REVISIÓN https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2024.32.69737 | 17(32), 1e-39e, enero-junio 2024

## Nanopartículas de TiO<sub>2</sub> fotocatalíticas incorporadas en materiales de construcción. ¡Construyamos edificios inteligentes!

# Photocatalytic TiO<sub>2</sub> nanoparticles incorporated into building materials. Let's build smart buildings!

Luis Felipe Rodríguez-Alfaro,\* Edith Luévano-Hipólito,\* \* Leticia Myriam Torres-Martínez\*

Rodríguez-Alfaro, L., Luévano Hipólito, E., & Torres-Martínez, L. (2023). Geopolímeros: El ave fénix de los materiales de construcción emergentes y su aplicación en la remediación ambiental. Ciência y Tecnología Para o Desenvolvimento Ambiental, Cultural e Socioeconômico, Libro electrónico, Capítulo 15, Editorial Artemis. <u>https://doi.org/10.37572/EdArt\_27022376715</u>



En cuanto a la difusión de los resultados de la investigación, se impartieron seis conferencias en congresos nacionales e internacionales. Asimismo, se presentaron cuatro posters científicos. Cabe destacar que uno de ellos fue galardonado con el primer lugar a mejor poster.

#### \* Exposiciones orales

- Rodríguez-Alfaro, L.F. (2021). Fabricación de un cemento de oxicloruro de magnesio con propiedades fotocatalíticas para la descontaminación ambiental.
   2do Encuentro de Ciencia, Tecnología e Ingeniería de Estudiantes de Posgrado, celebrado de manera virtual, del 11 al 13 de octubre, Instituto de Ingeniería Civil, Monterrey, México.
- Rodríguez-Alfaro, L.F. (2022). Estudio de las propiedades fotocatalíticas de autolimpieza y antibacterial en el cemento de oxicloruro de magnesio. 3er Encuentro de Ciencia, Tecnología e Ingeniería de Estudiantes de Posgrado, celebrado de manera presencial, del 10 al 12 de octubre, Instituto de Ingeniería Civil, Monterrey, México.

- Rodríguez-Alfaro, L.F. (2022). Estudio del potencial fotocatalítico del cemento de oxicloruro de magnesio para ser utilizado como material de construcción inteligente: actividad de autolimpieza y antimicrobiana. 3er Congreso Internacional de NanoBioIngeniería 2022, celebrado de manera presencial, del 16 al 19 de noviembre, Centro de Investigación en biotecnología y nanotecnología, Monterrey, México.
- Rodríguez-Alfaro, L.F. (2023). Design of solar-driven self-cleaning and antimicrobial magnesium oxychloride cement panels. 2023 MRS Spring Meeting & Exhibit, presentado de manera virtual, del 24 al 27 de abril, San Francisco, EE. UU.
- Rodríguez-Alfaro, L.F. (2023). Optimización de la estabilidad del cemento de oxicloruro de magnesio con actividad autolimpiante y antimicrobial. 4er
   Encuentro de Ciencia, Tecnología e Ingeniería de Estudiantes de Posgrado, celebrado de manera presencial, del 17 al 19 de octubre, Instituto de Ingeniería Civil, Monterrey, México.
- Rodríguez-Alfaro, L.F. (2023). Fabricación del cemento de oxicloruro de magnesio con propiedades fotocatalíticas para la descontaminación ambiental.
   Seminarios del Departamento de Ecomateriales y Energía. Edificio de Posgrado, Instituto de Ingeniería Civil, Facultad de Ingeniería Civil, UANL. Monterrey, México.

#### \* Posters científicos

Rodríguez-Alfaro, L., Luévano Hipólito, E., & Torres-Martínez, L. (2022). Fabricación del cemento de oxicloruro de magnesio con propiedades fotocatalíticas para la descontaminación ambiental. Primer Congreso Estatal de Ciencias en Materiales perteneciente al Capítulo Estudiantil SMMater**UANL**, del 16-18 mayo, Centro de Internacionalización de la UANL, Monterrey, México. RECONOCIMIENTO AL PRIMER LUGAR POR MEJOR POSTER.

- Rodríguez-Alfaro, L., Luévano Hipólito, E., & Torres-Martínez, L. (2022). Fabricación del cemento de oxicloruro de magnesio con propiedades fotocatalíticas para la descontaminación ambiental. Día de los Procesos Sustentables, 26 de mayo, Facultad de Ciencias Químicas, Monterrey, México.
- Rodríguez-Alfaro, L., Luévano Hipólito, E., & Torres-Martínez, L. (2023). Diseño de paneles de cemento de oxicloruro de magnesio sustentables con propiedades autolimpiantes y antimicrobianos accionados por energía solar. II
   Día de los Procesos Sustentables, 25 de mayo, Facultad de Ciencias Químicas, Monterrey, México.
- Rodríguez-Alfaro, L., Luévano Hipólito, E., & Torres-Martínez, L. (2023). Innovación en la construcción: Cemento de oxicloruro de magnesio optimizado con actividad autolimpiante y antimicrobial. II Congreso Ibérico de Fotocatálisis, 7 de noviembre, Facultad de Ingeniería, Universidad de Porto, Porto, Portugal.

## Referencias bibliográficas consultadas

- 1. Galán-González, J.R., Martínez-Herrera, J.R., Chapa-Cantú, J.C., Ramírez-Díaz, K.I., y Hutchinson-Tovar, S., (2021) *La contaminación del aire y su efecto en el precio de la vivienda del AMM*. Revista de Economía, UADY. **38**(96): p. 9-46.
- 2. Zulauf, N., Droege, J., Klingelhoefer, D., y Braun, M., (2019) *Indoor Air Pollution in Cars: An Update on Novel Insights.* International Journal of Environmental Research and Public Health. **16**(13): p. 2441.
- 3. Brand, C., (2018) *The health costs of air pollution from cars and vans.* University of Oxford, UK Energy Research Centre: p. 1-21.
- 4. Comission, E.I., (2015) A Clear Choice for the UK: Technology Options for Tackling Air Pollution. Tecnical Report, EIC.
- 5. Zhou, Y., Luo, B., Li, J., Hao, Y., Yang, W., Shi, F., Chen, Y., Simayi, M., y Xie, S., (2019) *Characteristics of six criteria air pollutants before, during, and after a severe air pollution episode caused by biomass burning in the southern Sichuan Basin, China.* Atmospheric Environment. **215**: p. 116840.
- 6. Gopalan, A.I., Lee, J.C., Saianand, G., Lee, K.P., Sonar, P., Dharmarajan, R., Hou, Y.L., Ann, K.Y., Kannan, V., y Kim, W.J., (2020) *Recent Progress in the Abatement of Hazardous Pollutants Using Photocatalytic TiO*<sub>2</sub>-Based Building Materials. Nanomaterials. **10**(9).
- Rodríguez-González, V., Obregon, S., Patron-Soberano, O.A., Terashima, C., y Fujishima, A., (2020) An approach to the photocatalytic mechanism in the TiO<sub>2</sub>nanomaterials microorganism interface for the control of infectious processes. Applied Catalysis B: Environmental. 270: p. 118853.
- 8. Chen, F., Yang, X., Mak, H.K.C., y Chan, D.W.T., (2010) *Photocatalytic oxidation for antimicrobial control in built environment: A brief literature overview*. Building and Environment. **45**(8): p. 1747-1754.
- 9. Mamaghani, A.H., Haghighat, F., y Lee, C.-S., (2017) *Photocatalytic oxidation technology for indoor environment air purification: The state-of-the-art.* Applied Catalysis B: Environmental. **203**: p. 247-269.
- Singh, L.P., Dhaka, R.K., Ali, D., Tyagi, I., Sharma, U., y Banavath, S.N., (2021) *Remediation of noxious pollutants using nano-titania-based photocatalytic construction materials: a review.* Environmental science and pollution research international. 28(26): p. 34087-34107.
- Norhasri, M.S.M., Hamidah, M.S., y Fadzil, A.M., (2017) *Applications of using nano material in concrete: A review*. Construction and Building Materials. 133: p. 91-97.
- 12. Vishwakarma, V. y Ramachandran, D., (2018) *Green Concrete mix using solid waste and nanoparticles as alternatives A review.* Construction and Building Materials. **162**: p. 96-103.

- 13. Pelayo-Torices, D. (2018) *Procesos de Oxidacion Avanzada: avances recientes y tendencias futuras*, in *Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecuminación*Universidad de Cantabria. p. 74.
- 14. Salimi, M., Esrafili, A., Gholami, M., Jonidi Jafari, A., Rezaei Kalantary, R., Farzadkia, M., Kermani, M., y Sobhi, H.R., (2017) *Contaminants of emerging concern: a review of new approach in AOP technologies.* Environmental Monitoring and Assessment. **189**(8): p. 414.
- 15. Meenakshisundaram, S. (2019) *Environmental Photocatalysis/Photocatalytic Decontamination*, in *Handbook of Ecomaterials*. p. 1625-1640.
- 16. Byrne, C., Subramanian, G., y Pillai, S., (2017) *Recent Advances in Photocatalysis for Environmental Applications*. Journal of Environmental Chemical Engineering.
- Castellote, M. y Bengtsson, N. (2011) Principles of TiO<sub>2</sub> Photocatalysis, in Applications of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials. p. 5-10.
- 18. Soledad-Faraldos, M. (2012) *Guía Práctica de la Fotocatálisis Aplicada a Infraestructuras Urbanas*, in *Libro Blanco de la Fotocatálisis*, Fotocatálisis, A.I.d., Editor: Madrid, España. p. 77.
- 19. Pietrzak, A., Adamus, J., y Langier, B., (2016) *Application of Titanium Dioxide in Cement and Concrete Technology*. Key Engineering Materials. **687**: p. 243-249.
- 20. Yang, L., Hakki, A., Wang, F., y Macphee, D.E., (2018) *Photocatalyst* efficiencies in concrete technology: the effect of photocatalyst placement. Appl. Catal. B Environ. **222**: p. 200-208.
- Khitab, A., Alam, M., Riaz, H., y Rauf, S., (2014) *Smart Concretes: Review*. International Journal of Advances in Life Science and Technology. 1(2): p. 47-53.
- 22. Han, B., Zhang, L., y Ou, J. (2017) *Photocatalytic Concrete*, in *Smart and Multifunctional Concrete Toward Sustainable Infrastructures*. p. 299-311.
- 23. del Strother, P. (2019) Manufacture of Portland Cement, in Lea's Chemistry of Cement and Concrete. p. 31-56.
- 24. Guo, Y., Zhang, Y., Soe, K., y Pulham, M., (2018) *Recent development in magnesium oxychloride cement*. Structural Concrete. **19**(5): p. 1290-1300.
- 25. Aiken, T.A., Russell, M., McPolin, D., y Bagnall, L., (2020) *Magnesium* oxychloride boards: understanding a novel building material. Materials and Structures. **53**(5).
- Jin, F. (2020) 2 Magnesium oxychloride cement, in Magnesia Cements, Shand, M.A., Al-Tabbaa, A., Qian, J., Mo, L., y Jin, F., Editors, Elsevier: Oxford. p. 29-74.
- 27. Nakata, K. y Fujishima, A., (2012) *TiO*<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. **13**(3): p. 169-189.
- Grabowska, E., Marchelek, M., Paszkiewicz-Gawron, M., y Zaleska-Medynska, A. (2018) *Metal oxide photocatalysts*, in *Metal Oxide-Based Photocatalysis*. p. 51-209.
- 29. Foteinis, S. y Chatzisymeon, E. (2020) *Heterogeneous photocatalysis for water purification*, in *Nanostructured Photocatalysts*. p. 75-97.

- 30. Rafique, M.S., Tahir, M.B., Rafique, M., y Shakil, M. (2020) *Photocatalytic* nanomaterials for air purification and self-cleaning, in Nanotechnology and *Photocatalysis for Environmental Applications*. p. 203-219.
- 31. Tahir, M.B., Rafique, M., Rafique, M.S., Fatima, N., y Israr, Z. (2020) Metal oxide- and metal sulfide-based nanomaterials as photocatalysts, in Nanotechnology and Photocatalysis for Environmental Applications. p. 77-96.
- Folli, A., Pochard, I., Nonat, A., Jakobsen, U.H., Shepherd, A.M., y Macphee, D.E., (2010) Engineering Photocatalytic Cements: Understanding TiO<sub>2</sub> Surface Chemistry to Control and Modulate Photocatalytic Performances. Journal of the American Ceramic Society. 93(10): p. 3360-3369.
- Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., y Bahnemann, D.W., (2014) Understanding TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Mechanisms and Materials. Chemical Reviews. 114(19): p. 9919-9986.
- 34. Ayyub, M.M. y Rao, C.N.R. (2020) Design of efficient photocatalysts through band gap engineering, in Nanostructured Photocatalysts. p. 1-18.
- 35. Gołąbiewska, A., Kobylański, M.P., y Zaleska-Medynska, A. (2018) Fundamentals of metal oxide-based photocatalysis, in Metal Oxide-Based Photocatalysis. p. 3-50.
- 36. Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., y Bahnemann, D.W., (1995) *Environmental Applicactions of Semiconductor Photocatalysis.* Chemical Reviews. **95**: p. 69-96.
- Bajorowicz, B., Kobylański, M.P., Malankowska, A., Mazierski, P., Nadolna, J., Pieczyńska, A., y Zaleska-Medynska, A. (2018) *Application of metal oxidebased photocatalysis*, in *Metal Oxide-Based Photocatalysis*. p. 211-340.
- 38. Tahir, M.B., Iqbal, T., Rafique, M., Rafique, M.S., Nawaz, T., y Sagir, M. (2020) Nanomaterials for photocatalysis, in Nanotechnology and Photocatalysis for Environmental Applications. p. 65-76.
- 39. Baltes, L., Patachia, S., Tierean, M., Ekincioglu, O., y Ozkul, H.M., (2018) *Photoactive glazed polymer-cement composite.* Appl. Surf. Sci. **438**: p. 84-95.
- 40. Friedmann, D., Mendive, C., y Bahnemann, D., (2010) *TiO<sub>2</sub> for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis.* Applied Catalysis B: Environmental. **99**(3): p. 398-406.
- 41. Lin, L., Chai, Y., Zhao, B., Wei, W., He, D., He, B., y Tang, Q., (2013) *Photocatalytic oxidation for degradation of VOCs.* Open Journal of Inorganic Chemistry. **03**: p. 14-25.
- 42. Jafarikojour, M., Sohrabi, M., Royaee, S.J., y Hassanvand, A., (2015) Evaluation and Optimization of a Novel Immobilized Photoreactor for the Degradation of Gaseous Toluene. CLEAN – Soil, Air, Water. **43**(5): p. 662-670.
- 43. Mo, J., Zhang, Y., Xu, Q., Lamson, J.J., y Zhao, R., (2009) *Photocatalytic purification of volatile organic compounds in indoor air: A literature review.* Atmospheric Environment. **43**(14): p. 2229-2246.
- 44. Reza, K.M., Kurny, A.S.W., y Gulshan, F., (2017) *Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>: a review.* Applied Water Science. 7(4): p. 1569-1578.
- 45. Kim, G., Choi, H.J., Kim, H.-i., Kim, J., Monllor-Satoca, D., Kim, M., y Park, H., (2016) *Temperature-boosted photocatalytic H*<sub>2</sub> production and charge

transfer kinetics on  $TiO_2$  under UV and visible light. Photochemical & Photobiological Sciences. **15**(10): p. 1247-1253.

- 46. Chen, Y.-W. y Hsu, Y.-H. (2021) *Effects of Reaction Temperature on the Photocatalytic Activity of TiO*<sub>2</sub> *with Pd and Cu Cocatalysts*. Catalysts. **11**, DOI: 10.3390/catal11080966.
- 47. Barakat, N.A.M., Kanjwal, M.A., Chronakis, I.S., y Kim, H.Y., (2013) *Influence* of temperature on the photodegradation process using Ag-doped TiO<sub>2</sub> nanostructures: Negative impact with the nanofibers. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. **366**: p. 333-340.
- 48. Alalm, M.G., Djellabi, R., Meroni, D., Pirola, C., Bianchi, C.L., y Boffito, D.C., (2021) Toward Scaling-Up Photocatalytic Process for Multiphase Environmental Applications. Catalysts. 11(5): p. 562.
- 49. van Dijk, V.H.A., Simmelink, G., y Mul, G., (2014) *The influence of water* vapour on the photocatalytic oxidation of cyclohexane in an internally illuminated monolith reactor. Applied Catalysis A: General. **470**: p. 63-71.
- 50. Walenta, C.A., Kollmannsberger, S.L., Kiermaier, J., Winbauer, A., Tschurl, M., y Heiz, U., (2015) *Ethanol photocatalysis on rutile TiO<sub>2</sub>(110): the role of defects and water*. Physical Chemistry Chemical Physics. **17**(35): p. 22809-22814.
- 51. Piera, E., Ayllón, J.A., Doménech, X., y Peral, J., (2002) *TiO*<sub>2</sub> deactivation during gas-phase photocatalytic oxidation of ethanol. Catalysis Today. **76**(2): p. 259-270.
- 52. Abebe, B., Murthy, H.C.A., y Zereffa, E., (2018) *Summary on Adsorption and Photocatalysis for Pollutant Remediation: Mini Review.* Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences. **08**: p. 225-255.
- 53. Bisaria, K., Sinha, S., Singh, R., y Iqbal, H.M.N., (2021) *Recent advances in structural modifications of photo-catalysts for organic pollutants degradation A comprehensive review.* Chemosphere. **284**: p. 131263.
- 54. Paz, Y., (2010) Application of TiO<sub>2</sub> photocatalysis for air treatment: Patents' overview. Applied Catalysis B: Environmental. **99**(3-4): p. 448-460.
- 55. Beeldens, A., Cassar, L., y Murata, Y. (2011) *Applications of TiO*<sub>2</sub> *Photocatalysis for Air Purification*, in *Applications of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials*. p. 23-35.
- Hay, S.O., Obee, T., Luo, Z., Jiang, T., Meng, Y., He, J., Murphy, S.C., y Suib, S., (2015) *The viability of photocatalysis for air purification*. Molecules. 20(1): p. 1319-56.
- Rodríguez-Alfaro, L.F., Luévano Hipólito, E., y Torres-Martínez, L.M., (2023) Nanopartículas de TiO<sub>2</sub> fotocatalíticas incorporadas en materiales de construcción. ¡Construyamos edificios inteligentes! Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología. 17(32): p. 1e-39e.
- 58. Dell'Edera, M., Lo Porto, C., De Pasquale, I., Petronella, F., Curri, M.L., Agostiano, A., y Comparelli, R., (2021) *Photocatalytic TiO<sub>2</sub>-based coatings for environmental applications*. Catalysis Today. **380**: p. 62-83.
- 59. Sansotera, M., Geran, S., Baggioli, A., Bianchi, C., Pedeferri, M.P., Diamanti, M.V., y Navarrini, W., (2018) Absorption and Photocatalytic Degradation of VOCs by Perfluorinated Ionomeric Coating with TiO<sub>2</sub> Nanopowders for Air Purification. Chemical Engineering Journal. **361**.

- 60. Rashed, M.N., (2013) Adsorption technique for the removal of organic pollutants from water and wastewater. Organic Pollutants-Monitoring, Risk and Treatment: p. 167-194.
- 61. Jia, Z.-M., Zhao, Y.-R., y Shi, J.-N., (2023) Adsorption kinetics of the photocatalytic reaction of nano-TiO<sub>2</sub> cement-based materials: A review. Construction and Building Materials. **370**: p. 130462.
- 62. Yasmina, M., Mourad, K., Mohammed, S.H., y Khaoula, C., (2014) *Treatment Heterogeneous Photocatalysis; Factors Influencing the Photocatalytic Degradation by TiO*<sub>2</sub>. Energy Procedia. **50**: p. 559-566.
- 63. Agboola, O. y Benson, N., (2021) *Physisorption and Chemisorption Mechanisms Influencing Micro (Nano) Plastics-Organic Chemical Contaminants Interactions: A Review.* Frontiers in Environmental Science. 9.
- 64. Gusain, R., Gupta, K., Joshi, P., y Khatri, O.P., (2019) Adsorptive removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their composites: A comprehensive review. Advances in Colloid and Interface Science. 272: p. 102009.
- 65. Nevárez-Martínez, M.C., Espinoza-Montero, P.J., Quiroz-Chávez, F.J., y Ohtani, B., (2017) *Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO*<sub>2</sub>. Avances en Química. **12**(2-3): p. 1-22.
- 66. Pichat, P. (2016) Fundamentals of TiO<sub>2</sub> Photocatalysis. Consequences for Some Environmental Applications, in Heterogeneous Photocatalysis: From Fundamentals to Green Applications, Colmenares, J.C. y Xu, Y.-J., Editors, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 321-359.
- Schilling, K., Bradfor, B., Castelli, D., Dufour, E., Nash, J.F., Pape, W., Schulte, S., Tooley, I., van den Bosch, J., y Schellauf, F., (2010) *Human safety review of "nano" titanium dioxide and zinc oxide*. Photochem Photobiol Sci. 4: p. 495-509.
- 68. Hamidi, F. y Aslani, F., (2019) *TiO*<sub>2</sub>-based Photocatalytic Cementitious Composites: Materials, Properties, Influential Parameters, and Assessment Techniques. Nanomaterials. **9**(10).
- 69. Hanaor, D. y C., S., (2011) *Review of the anatase to rutile phase transformation*. Journal of Materials science **46**(4): p. 855-874.
- 70. Playford, H.Y., (2020) *Variations in the local structure of nano-sized anatase TiO*<sub>2</sub>. Journal of Solid State Chemistry. **288**: p. 121414.
- 71. Sachs, M., Pastor, E., Kafizas, A., y Durrant, J.R., (2016) *Evaluation of Surface State Mediated Charge Recombination in Anatase and Rutile TiO*<sub>2</sub>. The Journal of Physical Chemistry Letters. 7(19): p. 3742-3746.
- Shu, X., Huang, B., y Liu, J., (2013) Special Issue on Materials Innovations for Sustainable Infrastructure. Journal of Materials in Civil Engineering. 25(7): p. 825-828.
- 73. Wang, L. y Yu, J. (2023) Chapter 1 Principles of photocatalysis, in Interface Science and Technology, Yu, J., Zhang, L., Wang, L., y Zhu, B., Editors, Elsevier. p. 1-52.
- 74. Nagaraj, G., D.brundha, D.B., Chinnasamy, C., Arulpriya, M., Kowsalya, V., Sangavi, S., Jayalakshmi, R., Tamilarasu, S., y Murugan, (2020) *Facile synthesis of improved anatase TiO*<sub>2</sub> *nanoparticles for enhanced solar-light driven photocatalyst.* SN Applied Sciences. **2**.

- 75. Hong, T., Mao, J., Tao, F., y Lan, M., (2017) *Recyclable Magnetic Titania Nanocomposite from Ilmenite with Enhanced Photocatalytic Activity*. Molecules. **22**(12): p. 2044.
- 76. Sethi, D., Jada, N., Kumar, R., Ramasamy, S., Pandey, S., Das, T., Kalidoss, J., Mukherjee, P.S., y Tiwari, A., (2014) Synthesis and characterization of titania nanorods from ilmenite for photocatalytic annihilation of E. coli. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. 140: p. 69-78.
- 77. Simpraditpan, A., Wirunmongkol, T., Pavasupree, S., y Pecharapa, W., (2013) *Effect of calcination temperature on structural and photocatalyst properties of nanofibers prepared from low-cost natural ilmenite mineral by simple hydrothermal method.* Materials Research Bulletin. **48**(9): p. 3211-3217.
- 78. Tao, T., Chen, Y., Zhou, D., Zhang, H., Liu, S., Amal, R., Sharma, N., y Glushenkov, A.M., (2013) *Expanding the Applications of the Ilmenite Mineral to the Preparation of Nanostructures: TiO<sub>2</sub> Nanorods and their Photocatalytic Properties in the Degradation of Oxalic Acid.* Chemistry A European Journal. 19(3): p. 1091-1096.
- 79. Sood, S., Umar, A., Mehta, S., y Kansal, S., (2015) *Highly effective Fe-doped TiO*<sub>2</sub> nanoparticles photocatalysts for visible-light driven photocatalytic degradation of toxic organic compounds. Journal of colloid and interface science. **450**: p. 213-223.
- Moradi, H., Eshaghi, A., Hosseini, S.R., y Ghani, K., (2016) Fabrication of Fedoped TiO<sub>2</sub> nanoparticles and investigation of photocatalytic decolorization of reactive red 198 under visible light irradiation. Ultrasonics Sonochemistry. 32: p. 314-319.
- Zaleska, A., (2008) *Doped-TiO<sub>2</sub>: A Review*. Recent Patents on Engineering. 2(3): p. 157-164.
- Piatkowska, A., Janus, M., Szymański, K., y Mozia, S. (2021) C-,N- and S-Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalysts: A Review. Catalysts. 11, DOI: 10.3390/catal11010144.
- 83. Farjana, S.H., Mahmud, M.A.P., y Huda, N. (2021) Chapter 3 Life cycle Assessment of Ilmenite and Rutile Production in Australia, in Life Cycle Assessment for Sustainable Mining, Farjana, S.H., Mahmud, M.A.P., y Huda, N., Editors, Elsevier. p. 61-83.
- 84. Thambiliyagodage, C., Wijesekera, R., y Bakker, M.G., (2021) *Leaching of ilmenite to produce titanium based materials: a review.* Discover Materials. 1(20): p. 1-28.
- 85. Anthony, J.W., Bideaux, R.A., Bladh, K.W., y Nichols, M.C., (2003) *Handbook* of *Mineralogy*, ed. America, M.S.o. Chantilly, VA, USA.
- 86. Haghenbeck, L. y Haghenbeck, F.G., (2013) *Minerales de México*, ed. Mineralia. México. 376.
- Palliyaguru, L., Kulathunga, U.S., Jayarathna, L.I., Jayaweera, C.D., y Jayaweera, P.M., (2020) A simple and novel synthetic route to prepare anatase TiO<sub>2</sub> nanopowders from natural ilmenite via the H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub> process. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. 27(6): p. 846-855.
- 88. Lee, R.B., Lee, K.M., Lai, C.W., Pan, G.-T., Yang, T.C.K., y Juan, J.C., (2018) *The relationship between iron and Ilmenite for photocatalyst degradation.* Advanced Powder Technology. **29**(8): p. 1779-1786.

- Afonso, C., Lima, O., Segundo, I.R., Landi, S., Margalho, É., Homem, N., Pereira, M., Costa, M.F.M., Freitas, E., y Carneiro, J., (2023) *Effect of Iron-Doping on the Structure and Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles*. Catalysts. 13(1): p. 58.
- 90. Lee, R.-B., Juan, J.-C., Lai, C.-W., y Lee, K.-M., (2017) *Ilmenite: Properties and photodegradation kinetic on Reactive Black 5 dye.* Chinese Chemical Letters. **28**(7): p. 1613-1618.
- Bartocci, P., Abad, A., Flores, A.C., y de las Obras Loscertales, M., (2023) *Ilmenite: A promising oxygen carrier for the scale-up of chemical looping*. Fuel. 337: p. 126644.
- 92. Hamza, A., Ozaki, Y., y Galadima, M.S., (2019) *Photocatalytic degradation of methylene blue using natural ilmenite upgraded via HCl leaching: Modelling and optimization.* 2019. **5**(3).
- 93. Kordzadeh-Kermani, V., Schaffie, M., Rafsanjani, H.H., y Ranjbar, M., (2020) A modified process for leaching of ilmenite and production of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. Hydrometallurgy. **198**: p. 1-7.
- 94. Lavasani, H., Sarvi, M.N., y Azimi, E., (2017) *Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles via Thermal Treatment of Alkaline Leachate of Ilmenite.* 6th international conference on materials engineering and metallurgy. **1**: p. 1-6.
- 95. Lavasani, S.H., Sarvi, M.N., y Azimi, E., (2019) Synthesis of well-ordered mesoporous nanoparticles of TiO<sub>2</sub> from Ilmenite with enhanced photocatalytic activity. Materials Research Express. **6**: p. 1-13.
- 96. Han, B., Zhang, L., y Ou, J., (2017) Smart and Multifunctional Concret (Photocatalytic Concrete), ed. Springer. 409.
- 97. Papadaki, D., Kiriakidis, G., y Tsoutsos, T. (2018) *Applications of nanotechnology in construction industry*, in *Fundamentals of Nanoparticles*. p. 343-370.
- Lackhoff, M., Prieto, X., Nestle, N., Dehn, F., y Niessner, R., (2003) *Photocatalytic activity of semiconductor-modified cement - Influence of semiconductor type and cement ageing*. Applied Catalysis B: Environmental. 43: p. 205-216.
- Chen, J. y Poon, C.S., (2009) Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications. Building and Environment. 44(9): p. 1899-1906.
- 100. Cárdenas, C., Tobón, J.I., García, C., y Vila, J., (2012) Functionalized building materials: Photocatalytic abatement of NO<sub>x</sub> by cement pastes blended with TiO<sub>2</sub> nanoparticles. Construction and Building Materials. 36(Complete): p. 820-825.
- 101. Si, H., Zhou, M., Fang, Y., He, J., Yang, L., y Wang, F., (2021) *Photocatalytic concrete for NO<sub>x</sub> degradation: Influence factors and durability.* Construction and Building Materials. **298**.
- 102. Fujishima, A. y Honda, K., (1972) *Electrochemical Photolisis of Water at a semiconductor Electrode*. Nature. **238**: p. 37-38.
- 103. Qiu, L., Dong, S., Ashour, A., y Han, B., (2020) Antimicrobial concrete for smart and durable infrastructures: A review. Construction and Building Materials. **260**(120456): p. 1-13.

- 104. Maggos, T., Bartzis, J.G., Liakou, M., y Gobin, C., (2007) *Photocatalytic degradation of NO<sub>x</sub> gases using TiO<sub>2</sub>-containing paint: a real scale study.* Journal of Hazardous Materials. **146**(3): p. 668-73.
- 105. Italcementi, T.X., (2009) *Active the photocatalytic active principle*. Tecnical Report, Bergamo, Italy. **1**.
- 106. Cassar, L., Pepe, C., Tognon, G., Guerrini, G.L., y Amadelli, R., (2003) White cement for architectural concrete, possessing photocatalytic properties.
- 107. Jimenez-Relinque, E., Rodriguez-Garcia, J., y Castillo, A.C., M., (2015) Characteristics and efficiency of photocatalytic cementitious materials: Type of binder, roughness and microstructure. Cement and Concrete Research. 71: p. 124-131.
- 108. Topçu, i.b., (2020) *Self-Cleaning Concretes: An Overview*. Journal of Cement Based Composites. **1**(2): p. 6-12.
- 109. Cordero, J.M., Hingorani, R., Jimenez-Relinque, E., Grande, M., Borge, R., Narros, A., y Castellote, M., (2020) NO<sub>x</sub> removal efficiency of urban photocatalytic pavements at pilot scale. Sci Total Environ. 719: p. 137459.
- Querido, M.M., Aguiar, L., Neves, P., Pereira, C.C., y Teixeira, J.P., (2019) Selfdisinfecting surfaces and infection control. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 178: p. 8-21.
- 111. Daniyal, M., Akhtar, S., y Azam, A., (2019) Effect of nano-TiO<sub>2</sub> on the properties of cementitious composites under different exposure environments. Journal of Materials Research and Technology. 8(6): p. 6158-6172.
- 112. Feng, S., Song, J., Liu, F., Fu, X., Guo, H., Zhu, J., Zeng, Q., Peng, X., Wang, X., Ouyang, Y., y Li, F., (2020) Photocatalytic properties, mechanical strength and durability of TiO<sub>2</sub>/cement composites prepared by a spraying method for removal of organic pollutants. Chemosphere. 254: p. 126813.
- Wang, Z., Yu, Q., Gauvin, F., Feng, P., Qianping, R., y Brouwers, H.J.H., (2020) Nanodispersed TiO<sub>2</sub> hydrosol modified Portland cement paste: The underlying role of hydration on self-cleaning mechanisms. Cement and Concrete Research. 136.
- 114. Loh, K., Gaylarde, C.C., y Shirakawa, M.A., (2018) *Photocatalytic activity of ZnO and TiO*<sup>2</sup> *'nanoparticles' for use in cement mixes.* Construction and Building Materials. **167**: p. 853-859.
- 115. Wang, L., Zhang, H., y Gao, Y., (2018) Effect of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles on Physical and Mechanical Properties of Cement at Low Temperatures. Advances in Materials Science and Engineering. 2018: p. 1-12.
- 116. Duan, P., Yan, C., Luo, W., y Zhou, W., (2016) Effects of adding nano-TiO<sub>2</sub> on compressive strength, drying shrinkage, carbonation and microstructure of fluidized bed fly ash based geopolymer paste. Construction and Building Materials. 106: p. 115-125.
- 117. Yamazaki, S., Takaki, D., Nishiyama, N., y Yamazaki, Y. (2020) Factors affecting photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>, in Current Developments in Photocatalysis and Photocatalytic Materials. p. 23-38.
- Lapidus, A., Korolev, E., Topchiy, D., Kuzmina, T., Shekhovtsova, S., y Shestakov, N., (2022) Self-Cleaning Cement-Based Building Materials. Buildings. 12(5): p. 606.

- 119. McIntyre, H.M. y Hart, M.L., (2021) Immobilization of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles in Cement for Improved Photocatalytic Reactivity and Treatment of Organic Pollutants. Catalysts. 11(8).
- 120. Gopalan, A.I., Lee, J.C., Saianand, G., Lee, K.P., Sonar, P., Dharmarajan, R., Hou, Y.L., Ann, K.Y., Kannan, V., y Kim, W.J., (2020) Recent Progress in the Abatement of Hazardous Pollutants Using Photocatalytic TiO2-Based Building Materials. Nanomaterials (Basel). 10(9).
- 121. Meng, T., Yu, Y., Qian, X., Zhan, S., y Qian, K., (2012) *Effect of nano-TiO<sub>2</sub> on the mechanical properties of cement mortar*. Construction and Building Materials. **29**: p. 241-245.
- 122. Janus, M. y Zajac, K. (2016) Concretes with Photocatalytic Activity, in High Performance Concrete Technology and Applications.
- 123. Fermoso, J., Sánchez, B., y Suarez, S. (2020) Air purification applications using photocatalysis, in Nanostructured Photocatalysts. p. 99-128.
- 124. Di Paola, A., Garcia-Lopez, E., Marci, G., y Palmisano, L., (2012) A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. J Hazard Mater. 211-212: p. 3-29.
- 125. Fan, W., Chan, K.Y., Zhang, C.M., y Leung, M.K., (2017) Advanced solar photocatalytic asphalt for removal of vehicular NO<sub>x</sub>. Energy Proc. **143**: p. 811-816.
- 126. Nguyen, V.-H., Nguyen, B.-S., Huang, C.-W., Le, T.-T., Nguyen, C.C., Nhi Le, T.T., Heo, D., Ly, Q.V., Trinh, Q.T., Shokouhimehr, M., Xia, C., Lam, S.S., Vo, D.-V.N., Kim, S.Y., y Le, Q.V., (2020) *Photocatalytic NO<sub>x</sub> abatement: Recent advances and emerging trends in the development of photocatalysts*. Journal of Cleaner Production. 270.
- 127. Nguyen, V.-H., Che-Chin, Y., Huang, C.-W., y Wu, J.C.S. (2020) *Recent* advances in the development of photocatalytic NO<sub>x</sub> abatement, in Current Developments in Photocatalysis and Photocatalytic Materials. p. 211-229.
- Russell, H.S., Frederickson, L.B., Hertel, O., Ellermann, T., y Jensen, S.S., (2021) A Review of Photocatalytic Materials for Urban NO<sub>x</sub> Remediation. Catalysts. 11(6).
- 129. Saeli, M., Piccirillo, C., Tobaldi, D.M., Binions, R., Castro, P.M.L., y Pullar, R.C., (2018) A sustainable replacement for TiO<sub>2</sub> in photocatalyst construction materials: Hydroxyapatite-based photocatalytic additives, made from the valorisation of food wastes of marine origin. Journal of Cleaner Production. 193: p. 115-127.
- 130. Kim, J.H., Han, J.H., Jung, Y.C., y Kim, Y.A., (2019) Mussel adhesive proteincoated titanium oxide nanoparticles for effective NO removal from versatile substrates. Chemical Engineering Journal. **378**: p. 122164.
- 131. Speziale, A., González-Sánchez, J.F., Taşcı, B., Pastor, A., Sánchez, L., Fernández-Acevedo, C., Oroz-Mateo, T., Salazar, C., Navarro-Blasco, I., Fernández, J.M., y Alvarez, J.I., (2020) Development of Multifunctional Coatings for Protecting Stones and Lime Mortars of the Architectural Heritage. International Journal of Architectural Heritage. 14(7): p. 1008-1029.
- Martinez, T., Bertron, A., Escadeillas, G., Ringot, E., y Simon, V., (2014) *BTEX* abatement by photocatalytic TiO<sub>2</sub>-bearing coatings applied to cement mortars. Building and Environment. **71**: p. 186-192.

- 133. Pérez-Nicolás, M., Plank, J., Ruiz-Izuriaga, D., Navarro-Blasco, I., Fernández, J.M., y Alvarez, J.I., (2018) *Photocatalytically active coatings for cement and air lime mortars: Enhancement of the activity by incorporation of superplasticizers*. Construction and Building Materials. **162**: p. 628-648.
- 134. Pérez-Nicolás, M., Navarro-Blasco, I., Fernández, J.M., y Alvarez, J.I., (2017) *Atmospheric NO<sub>x</sub> removal: study of cement mortars with iron-and vanadiumdoped TiO<sub>2</sub> as visible light–sensitive photocatalysts. Construction and Building Materials. 149: p. 257-271.*
- 135. Roig-Flores, M., Formagini, S., y Serna, P., (2021) *Self-healing concrete-What Is it Good For?* Materiales de Construcción. **71**(341).
- 136. Wang, Z., Gauvin, F., Feng, P., Brouwers, H.J.H., y Yu, Q., (2020) Self-cleaning and air purification performance of Portland cement paste with low dosages of nanodispersed TiO<sub>2</sub> coatings. Construction and Building Materials. **263**.
- 137. Kumar, P. y Imam, B., (2013) Footprints of air pollution and changing environment on the sustainability of built infrastructure. Science of The Total Environment. 444: p. 85-101.
- 138. Silva, L.T., Mendes, B., Oliveira, C., Reis, C., Silva, P., y F.Silva, J., (2019) Contribution of an environmental monitoring system to evaluate the potential effect of urban air pollution. Procedia Structural Integrity. **22**: p. 130-136.
- 139. Ganesh, V.A., Raut, H.K., Nair, A.S., y Ramakrishna, S., (2011) *A review on self-cleaning coatings*. Journal of Materials Chemistry. **21**(41).
- 140. Mendoza, C., Valle, A., Castellote, M., Bahamonde, A., y Faraldos, M., (2015) *TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> coated cement: Comparison of mechanic and photocatalytic properties.* Applied Catalysis B: Environmental. **178**: p. 155-164.
- 141. Wang, R., Sakai, N., Fujishima, A., Watanabe, T., y Hashimoto, K., (1999) Studies of surface wettability conversion on TiO<sub>2</sub> single-crystal surface. The Journal of Physical Chemistry B. 103(12): p. 2188-2194.
- 142. Topçu, I.B., Akkan, E., Uygunoğlu, T., y Çalişkan, K., (2020) Self-Cleaning Concretes: An Overview. J. Cem. Based Compos. 2: p. 6-12.
- 143. Ramirez, A.M. y De Belie, N. (2011) Application of TiO<sub>2</sub> Photocatalysis to Cementitious Materials for Self-Cleaning Purposes, in Applications of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials. p. 11-15.
- 144. Diamanti, M.V., Paolini, R., Rossini, M., Aslan, A.B., Zinzi, M., Poli, T., y Pedeferri, M.P., (2015) *Long term self-cleaning and photocatalytic performance of anatase added mortars exposed to the urban environment*. Construction and Building Materials. **96**: p. 270-278.
- 145. Janus, M., Zatorska, J., Czyżewski, A., Bubacz, K., Kusiak-Nejman, E., y Morawski, A.W., (2015) Self-cleaning properties of cement plates loaded with N,C-modified TiO<sub>2</sub> photocatalysts. Applied Surface Science. 330: p. 200-206.
- 146. Li, Q., Liu, Q., Peng, B., Chai, L., y Liu, H., (2016) Self-cleaning performance of TiO<sub>2</sub>-coating cement materials prepared based on solidification/stabilization of electrolytic manganese residue. Construction and Building Materials. 106: p. 236-242.
- 147. Pozo-Antonio, J.S. y Dionísio, A., (2017) Self-cleaning property of mortars with TiO<sub>2</sub> addition using real diesel exhaust soot. Journal of Cleaner Production. 161: p. 850-859.

- 148. Tanaka, K., Padermpole, K., y Hisanaga, T., (2000) *Photocatalytic degradation* of commercial azo dyes. Water Research. **34**(1): p. 327-333.
- 149. Lanjwani, M.F., Tuzen, M., Khuhawar, M.Y., y Saleh, T.A., (2024) *Trends in photocatalytic degradation of organic dye pollutants using nanoparticles: A review.* Inorganic Chemistry Communications. **159**: p. 111613.
- 150. Teh, C.M. y Mohamed, A.R., (2011) Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review. Journal of Alloys and Compounds. **509**(5): p. 1648-1660.
- 151. Motohashi, K., Dehn, F., y Ohama, Y. (2011) Standardization of Testing Methods for Construction Materials with TiO<sub>2</sub> Photocatalyst, in Applications of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials: State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 194-TDP, Ohama, Y. y Van Gemert, D., Editors, Springer Netherlands: Dordrecht. p. 37-41.
- 152. da Silva, A.L., Dondi, M., y Hotza, D., (2017) Self-cleaning ceramic tiles coated with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-doped-TiO<sub>2</sub> nanoparticles. Ceramics International. 43(15): p. 11986-11991.
- 153. Grebenişan, E., Szilagyi, H., Hegyi, A., Mircea, C., y Baeră, C., (2019) Opportunities regarding the potential use of the self-cleaning concept within urban contemporary architecture in Romania. MATEC Web Conf. 289.
- 154. Ehlert, M., Radtke, A., Topolski, A., Śmigiel, J., y Piszczek, P. (2020) The Photocatalytic Activity of Titania Coatings Produced by Electrochemical and Chemical Oxidation of Ti6Al4V Substrate, Estimated According to ISO 10678:2010. Materials. 13, DOI: 10.3390/ma13112649.
- 155. Sirota, V.V., Zaitsev, S.V., Limarenko, M.V., y Prochorenkov, D.S., (2020) *TiO<sub>2</sub> coatings on the surface of buildings structural elements*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. **945**(1): p. 012084.
- 156. Carmona-Quiroga, P.M., Martínez-Ramírez, S., y Viles, H.A., (2018) *Efficiency* and durability of a self-cleaning coating on concrete and stones under both natural and artificial ageing trials. Applied Surface Science. **433**: p. 312-320.
- 157. Llano-Guerrero, E.A., Gómez-Zamorano, L.Y., y Jiménez-Relinque, E., (2020) *Effect of the addition of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in alkali-activated materials.* Construction and Building Materials. **245**: p. 118370.
- 158. García, L.D., Pastor, J.M., y Peña, J., (2018) *Self cleaning and depolluting glass reinforced concrete panels: Fabrication, optimization and durability evaluation.* Construction and Building Materials. **162**: p. 9-19.
- 159. Senff, L., Tobaldi, D.M., Lemes-Rachadel, P., Labrincha, J.A., y Hotza, D., (2014) The influence of TiO<sub>2</sub> and ZnO powder mixtures on photocatalytic activity and rheological behavior of cement pastes. Construction and Building Materials. 65: p. 191-200.
- 160. Shen, W., Zhang, C., Li, Q., Zhang, W., Cao, L., y Ye, J., (2015) Preparation of titanium dioxide nano particle modified photocatalytic self-cleaning concrete. Journal of Cleaner Production. 87: p. 762-765.
- 161. Ono, S., Kishikawa, N., Kawase, S., Hayashi, T., y Asano, N. (2018) Low-Cost Preparation Method for Anti-Dirt Coating on Concrete Block Using Titanium Oxide Photocatalytic Powder, in Proceedings of the 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology. p. 267-277.

- 162. Amor, F., Diouri, A., Ellouzi, I., y Ouanji, F., (2018) Development of Zn-Al-Ti mixed oxides-modified cement phases for surface photocatalytic performance. Case Studies in Construction Materials. 9: p. e00209.
- 163. Zanfir, A.-V., Voicu, G., Bădănoiu, A.-I., Gogan, D., Oprea, O., y Vasile, E., (2018) Synthesis and characterization of titania-silica fume composites and their influence on the strength of self-cleaning mortar. Composites Part B: Engineering. 140: p. 157-163.
- 164. Koli, V.B., Mavengere, S., y Kim, J.-S., (2019) An efficient one-pot N doped TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> synthesis and its application for photocatalytic concrete. Applied Surface Science. **491**: p. 60-66.
- 165. García Calvo, J.L., Carballosa, P., Castillo, A., Revuelta, D., Gutiérrez, J.P., y Castellote, M., (2019) Expansive concretes with photocatalytic activity for pavements: Enhanced performance and modifications of the expansive hydrates composition. Construction and Building Materials. 218: p. 394-403.
- 166. Vulic, T., Rudic, O., Vucetic, S., Lazar, D., y Ranogajec, J., (2015) Photocatalytic activity and stability of TiO<sub>2</sub>/ZnAl layered double hydroxide based coatings on mortar substrates. Cement and Concrete Composites. 58: p. 50-58.
- 167. Guo, M.Z., Maury-Ramirez, A., y Poon, C.S., (2016) *Self-cleaning ability of titanium dioxide clear paint coated architectural mortar and its potential in field application.* J. Clean. Prod. **112**: p. 3583–3588.
- 168. Wang, D., Hou, P., Zhang, L., Xie, N., Yang, P., y Cheng, X., (2018) Photocatalytic activities and chemically-bonded mechanism of SiO2@ TiO2 nanocomposites coated cement-based materials. Materials Research Bulletin. 102: p. 262-268.
- 169. Yang, Y., Ji, T., Su, W., Yang, B., Zhang, Y., y Yang, Z., (2019) *Photocatalytic NO<sub>x</sub> abatement and self-cleaning performance of cementitious composites with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets under visible light. Construction and Building Materials. 225: p. 120-131.*
- 170. Ghodsian, M., Ayati, B., y Ganjidoust, H., (2013) Determination of Optimum Amounts of Effective Parameters in Reactive Dyes Removal Using Photocatalytic Reactions by Immobilized TiO<sub>2</sub> Nano Particles on Concrete Surface. Journal of Water and Wastewater; Ab va Fazilab (in persian). 24(3): p. 45-53.
- 171. Kirtane, A.R., Verma, M., Karandikar, P., Furin, J., Langer, R., y Traverso, G., (2021) Nanotechnology approaches for global infectious diseases. Nature Nanotechnology. 16(4): p. 369-384.
- 172. Hanus, M.J. y Harris, A.T., (2013) Nanotechnology innovations for the construction industry. Progress in Materials Science. **58**(7): p. 1056-1102.
- 173. Anbalagan, S., Kumar, P., Jeevanantham, S., Suresh, K., y Kiruthika, A.R., (2021) *Photocatalytic disinfection of micro-organisms: Mechanisms and applications*. Environmental Technology & Innovation. **24**: p. 101909.
- 174. Pangule, R.C., Brooks, S.J., Dinu, C.Z., Bale, S.S., Salmon, S.L., Zhu, G., Metzger, D.W., Kane, R.S., y Dordick, J.S., (2010) Antistaphylococcal Nanocomposite Films Based on Enzyme-Nanotube Conjugates. ACS Nano. 4(7): p. 3993-4000.

- 175. Castro-Hoyos, A.M., Rojas Manzano, M.A., y Maury-Ramírez, A. (2022) Challenges and Opportunities of Using Titanium Dioxide Photocatalysis on Cement-Based Materials. Coatings. **12**, DOI: 10.3390/coatings12070968.
- 176. Cloete, T.E., (2003) *Resistance mechanisms of bacteria to antimicrobial compounds*. International Biodeterioration & Biodegradation. **51**(4): p. 277-282.
- 177. Lin, C.-Y. y Li, C.-S., (2003) Inactivation of Microorganisms on the Photocatalytic Surfaces in Air. Aerosol Science and Technology. 37(12): p. 939-946.
- 178. Muynck, W., De Belie, N., y Verstraete, W., (2009) Antimicrobial mortar surfaces for the improvement of hygienic conditions. Journal of applied microbiology. **108**: p. 62-72.
- 179. Foster, H.A., Ditta, I.B., Varghese, S., y Steele, A., (2011) *Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity*. Applied Microbiology and Biotechnology. **90**(6): p. 1847-68.
- 180. Ganguly, P., Byrne, C., Breen, A., y Pillai, S.C., (2018) Antimicrobial activity of photocatalysts: Fundamentals, mechanisms, kinetics and recent advances. Applied Catalysis B: Environmental. 225: p. 51-75.
- 181. Sagir, M., Tahir, M.B., Rafique, M., Rafique, M.S., y Nawaz, T. (2020) Photocatalytic nanomaterials for CO<sub>2</sub> photoreduction and disinfection of bacteria, in Nanotechnology and Photocatalysis for Environmental Applications. p. 159-189.
- 182. Matsunaga, T., Romoda, R., Nakajima, T., y Wake, H., (1985) Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders. FEMS Microbiology Letters. 29(1-2): p. 211–214.
- 183. Matsunaga, T., Tomoda, R., Nakajima, T., Nakamura, N., y Komine, T., (1988) Continuous-sterilization system that uses photosemiconductor powders. Appl Environ Microbiol. 54(6): p. 1330–1333.
- 184. Zhang, D., Li, G., y Yu, J.C., (2010) *Inorganic materials for photocatalytic water disinfection*. Journal of Materials Chemistry. **20**(22): p. 4529-4536.
- 185. Byrne, J.A., Dunlop, P.S., Hamilton, J.W., Fernández-Ibáñez, P., Polo-López, I., Sharma, P.K., y Vennard, A.S. (2015) *A Review of Heterogeneous Photocatalysis for Water and Surface Disinfection*. Molecules. **20**, 5574-5615 DOI: 10.3390/molecules20045574.
- 186. Kurayama, F., Matsuyama, T., y Yamamoto, H., (2005) Kinetic study of a new photosynthesis bioreactor design using TiO<sub>2</sub> particles combined with enzymes. Advanced Powder Technology. 16(5): p. 517-533.
- 187. Oliveira, C.P.M.d., Viana, M.M., y Amaral, M.C.S., (2020) Coupling photocatalytic degradation using a green TiO<sub>2</sub> catalyst to membrane bioreactor for petroleum refinery wastewater reclamation. Journal of Water Process Engineering. **34**: p. 101093.
- 188. Liu, L., Liu, Z., Bai, H., y Sun, D.D., (2012) Concurrent filtration and solar photocatalytic disinfection/degradation using high-performance Ag/TiO<sub>2</sub> nanofiber membrane. Water Research. **46**(4): p. 1101-1112.
- Verdier, T., Coutand, M., Bertron, A., y Roques, C., (2014) A review of indoor microbial growth across building materials and sampling and analysis methods. Building and Environment. 80: p. 136-149.

- 190. Gaylarde, C., Ribas Silva, M., y Warscheid, T., (2003) *Microbial impact on building materials: an overview.* Materials and Structures. **36**(5): p. 342-352.
- 191. Rabajczyk, A., Zielecka, M., Klapsa, W., y Dziechciarz, A. (2021) Self-Cleaning Coatings and Surfaces of Modern Building Materials for the Removal of Some Air Pollutants. Materials. 14, DOI: 10.3390/ma14092161.
- 192. Chen, Y.C., Liao, C.H., Shen, W.T., Su, C., Wu, Y.C., Tsai, M.H., Hsiao, S.S., Yu, K.P., y Tseng, C.H., (2019) *Effective disinfection of airborne microbial contamination in hospital wards using a zero-valent nano silver/TiO<sub>2</sub>-chitosan composite.* Indoor Air. 29: p. 439-449.
- 193. Long, M., Wang, J., Zhuang, H., Zhang, Y., Wu, H., y Zhang, J., (2014) Performance and mechanism of standard nano-TiO<sub>2</sub> (P-25) in photocatalytic disinfection of foodborne microorganisms – Salmonella typhimurium and Listeria monocytogenes. Food Control. **39**: p. 68-74.
- 194. Linkous, C.A., Carter, G.J., Locuson, D.B., Ouellette, A.J., Slattery, D.K., y Smitha, L.A., (2000) *Photocatalytic Inhibition of Algae Growth Using TiO<sub>2</sub>,* WO<sub>3</sub>, and Cocatalyst Modifications. Environmental Science & Technology. 34(22): p. 4754-4758.
- 195. Fonseca, A.J., Pina, F., Macedo, M.F., Leal, N., Romanowska-Deskins, A., Laiz, L., Gómez-Bolea, A., y Saiz-Jimenez, C., (2010) Anatase as an alternative application for preventing biodeterioration of mortars: Evaluation and comparison with other biocides. International Biodeterioration & Biodegradation. 64(5): p. 388-396.
- 196. Heatley, N.G., (1944) A method for the assay of penicillin. Biochemical Journal. 38(1): p. 61-65.
- 197. Le Page, S., Dubourg, G., y Rolain, J.-M., (2016) Evaluation of the Scan® 1200 as a rapid tool for reading antibiotic susceptibility testing by the disc diffusion technique. Journal of Antimicrobial Chemotherapy. **71**(12): p. 3424-3431.
- Balouiri, M., Sadiki, M., y Ibnsouda, S.K., (2016) Methods for in vitro evaluating antimicrobial activity: A review. Journal of Pharmaceutical Analysis. 6(2): p. 71-79.
- 199. Hombach, M., Zbinden, R., y Böttger, E.C., (2013) *Standardisation of disk diffusion results for antibiotic susceptibility testing using the sirscan automated zone reader*. BMC Microbiology. **13**(1): p. 225.
- 200. Behpour, M. y Chakeri, M., (2012) Ag-doped TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Prepared by Sol Gel Method: Photocatalytic Bactericidal Under Visible Light and Characterization. Journal of Nanostructures. **2**: p. 227-234.
- 201. Maryani, E., Nurjanah, N.S., Hadisantoso, E.P., y Wijayanti, R.B., (2020) The Effect of TiO<sub>2</sub> additives on the antibacterial properties (Escherichia coli and Staphylococcus aureus) of glaze on ceramic tiles. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 980(1): p. 012011.
- Yu, B., Leung, K.M., Guo, Q., Lau, W.M., y Yang, J., (2011) Synthesis of Ag-TiO<sub>2</sub> composite nano thin film for antimicrobial application. Nanotechnology. 22(11): p. 115603.
- 203. Nguyen, V.T., Vu, V.T., Nguyen, T.H., Nguyen, T.A., Tran, V.K., y Nguyen-Tri, P., (2019) Antibacterial Activity of TiO<sub>2</sub>- and ZnO-Decorated with Silver Nanoparticles. Journal of Composites Science. 3(2): p. 61.

- 204. Sekhar, M.C., Purusottam, B., Mallikarjuna, K., Shanmugam, G., Ahn, C.H., y Park, S.H., (2018) Synthesis, characterization, and analysis of enhanced photocatalytic activity of Zr-doped TiO<sub>2</sub> nanostructured powders under UV light. Materials Research Express. 5(1): p. 015024.
- 205. Keleher, J., Bashant, J., Heldt, N., Johnson, L., y Li, Y., (2002) *Photo-catalytic preparation of silver-coated TiO<sub>2</sub> particles for antibacterial applications*. World Journal of Microbiology & Biotechnology. 18: p. 133-139.
- 206. Karthikeyana, K.T., Nithyaa, A., y Jothivenkatachalama, K., (2017) *Photocatalytic and antimicrobial activities of chitosan-TiO*<sub>2</sub> *nanocomposite.* International Journal of Biological Macromolecules. **104**: p. 1762–1773.
- 207. Bento de Carvalho, T., Barbosa, J.B., y Teixeira, P. (2024) Assessing Antimicrobial Efficacy on Plastics and Other Non-Porous Surfaces: A Closer Look at Studies Using the ISO 22196:2011 Standard. Biology. 13, DOI: 10.3390/biology13010059.
- 208. van de Lagemaat, M., Grotenhuis, A., van de Belt-Gritter, B., Roest, S., Loontjens, T.J.A., Busscher, H.J., van der Mei, H.C., y Ren, Y., (2017) *Comparison of methods to evaluate bacterial contact-killing materials*. Acta Biomaterialia. **59**: p. 139-147.
- 209. Prakash, J., Cho, J., y Mishra, Y.K., (2022) *Photocatalytic TiO<sub>2</sub> nanomaterials* as potential antimicrobial and antiviral agents: Scope against blocking the SARS-COV-2 spread. Micro and Nano Engineering. **14**: p. 100100.
- 210. Chen, C., Tang, B., Cao, X., Gu, F., y Huang, W., (2021) Enhanced photocatalytic decomposition of NO on portland cement concrete pavement using nano-TiO<sub>2</sub> suspension. Construction and Building Materials. **275**.
- 211. He, Z., Shen, A., Guo, Y., Lyu, Z., Li, D., Qin, X., Zhao, M., y Wang, Z., (2019) Cement-based materials modified with superabsorbent polymers: A review. Construction and Building Materials. 225: p. 569-590.
- 212. Farahani, J.N., Shafigh, P., Alsubari, B., Shahnazar, S., y Mahmud, H.B., (2017) Engineering properties of lightweight aggregate concrete containing binary and ternary blended cement. Journal of Cleaner Production. **149**: p. 976-988.
- Mohamad, N., Muthusamy, K., Embong, R., Kusbiantoro, A., y Hashim, M.H., (2022) *Environmental impact of cement production and Solutions: A review*. Materials Today: Proceedings. 48: p. 741-746.
- 214. Du, Z., Wei, J., y Cen, K., (2019) China's carbon dioxide emissions from cement production toward 2030 and multivariate statistical analysis of cement consumption and peaking time at provincial levels. Environmental Science and Pollution Research. 26(27): p. 28372-28383.
- 215. Vera-Martínez, P.S. (2013) La industria del cemento entre la sustentabilidad y la inestabilidad financiera: Cemex, Holcim y Lafarge, in Facultad de Contaduría y AdministraciónUniversidad Nacional Autónoma de México: México.
- Enshassi, A., Kochendoerfer, B., y Rizq, E., (2014) Evaluación de los impactos medioambientales de los proyectos de construcción. Revista ingeniería de construcción. 29: p. 234-254.
- 217. Li, X., Zhu, Y., y Zhang, Z., (2010) An LCA-based environmental impact assessment model for construction processes. Building and Environment. **45**: p. 766-775.

- 218. Gurol, M.D. (2006) *Photo-catalytic construction materials and reduction in air pollutants*, Senate, C.S.U.F.R.F.P.f.t.C., Editor Center for California Studies, California State University: Sacramento, California. p. 22.
- 219. Shen, L.-Y., Lu, W.-S., Yao, H., y Wu, D.-H., (2005) A computer-based scoring method for measuring the environmental performance of construction activities. Automation in Construction. 14(3): p. 297-309.
- 220. Hemalatha, T., Mapa, M., George, N., y Sasmal, S., (2016) *Physico-chemical* and mechanical characterization of high volume fly ash incorporated and engineered cement system towards developing greener cement. Journal of Cleaner Production. **125**: p. 268-281.
- 221. Toplicic-Curcic, G., Jevtic, D., Grdic, D., Ristic, N., y Grdic, Z., (2017) *Photocatalytic Concrete - Environment Friendly Material.* Conference Proceedings International Conference. **33**(30): p. 395-404.
- Maury, A. y De Belie, N., (2010) Estado del arte de los materiales a base de cemento que contienen TiO<sub>2</sub>: propiedades auto-limpiantes. Materiales de Construcción. 60(298): p. 33-50.
- 223. Sikora, P. y Chung, S.-Y., (2020) Cement-Based Composites: Advancements in Development and Characterization. Crystals. 10(9).
- 224. Fernández-Jiménez, A., Garcia-Lodeiro, I., Maltseva, O., y Palomo, A. Sustainable Cements: Hybrid Alkaline Cements Overview. in Proceedings of the 75th RILEM Annual Week 2021. 2023. Cham: Springer International Publishing.
- 225. Kotsay, G. y Jaskulski, R., (2020) Belite cement as an ecological alternative to Portland cement a review. 2: p. 70.
- 226. Kazanskaya, L.F., Smirnova, O.M., Palomo, A., Menendez Pidal, I., y Romana, M. (2021) Supersulfated Cement Applied to Produce Lightweight Concrete. Materials. 14, DOI: <u>https://doi.org/10.3390/ma14020403</u>.
- 227. Zapata, J.F., Azevedo, A., Fontes, C., Monteiro, S.N., y Colorado, H.A. (2022) *Environmental Impact and Sustainability of Calcium Aluminate Cements*. Sustainability. **14**, DOI: 10.3390/su14052751.
- 228. Tao, Y., Rahul, A.V., Mohan, M.K., De Schutter, G., y Van Tittelboom, K., (2023) *Recent progress and technical challenges in using calcium sulfoaluminate (CSA) cement.* Cement and Concrete Composites. **137**: p. 104908.
- 229. Rakhimova, N.R., (2022) *Recent advances in blended alkali-activated cements: a review*. European Journal of Environmental and Civil Engineering. **26**(10): p. 4596-4618.
- 230. Ahmad, F., Rawat, S., y Zhang, Y. (2024) *Magnesium Oxychloride Cement: Development, Opportunities and Challenges.* Applied Sciences. 14, DOI: 10.3390/app14073074.
- 231. Li, K., Wang, Y., Yao, N., y Zhang, A., (2020) Recent progress of magnesium oxychloride cement: Manufacture, curing, structure and performance. Construction and Building Materials. 255.
- 232. Sorel, S., (1897) On a new magnesium cement. Comptes Rendus-Academie des Sciences. 65: p. 102-104.
- 233. Jiricková, A., Lojka, M., Lauermannová, A.-M., Antončík, F., Sedmidubský, D., Pavlíková, M., Záleská, M., Pavlík, Z., y Jankovský, O., (2020) *Synthesis*,

Structure, and Thermal Stability of Magnesium Oxychloride  $5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$ . Applied Sciences. **10**(5).

- 234. Lojka, M., Jankovsky, O., Jirickova, A., Lauermannova, A.M., Antoncik, F., Sedmidubsky, D., Pavlik, Z., y Pavlikova, A.M., (2020) *Thermal Stability and Kinetics of Formation of Magnesium Oxychloride Phase* 3Mg(OH)<sub>2</sub>MgCl<sub>2</sub>8H<sub>2</sub>O. Materials (Basel). 13(3).
- 235. Tang, S., Hu, Y., Ren, W., Yu, P., Huang, Q., Qi, X., Li, Y., y Chen, E., (2019) Modeling on the hydration and leaching of eco-friendly magnesium oxychloride cement paste at the micro-scale. Construction and Building Materials. 204: p. 684-690.
- 236. Yu, K., Guo, Y., Zhang, Y.X., y Soe, K., (2020) *Magnesium oxychloride cement*based strain-hardening cementitious composite: Mechanical property and water resistance. Construction and Building Materials. **261**.
- 237. Tooper, B. y Cartz, L., (1966) Structure and Formation of Magnesium Oxychloride Sorel Cements. Nature. 211: p. 64-66.
- 238. Chau, C.K. y Li, Z., (2008) *Microstructures of magnesium oxychloride*. Materials and Structures. **41**: p. 853-862.
- 239. Chau, C.K. y Li, Z., (2008) *Microstructures of magnesium oxychloride Sorel cement*. Advances in Cement Research ADV CEM RES. 20: p. 85-92.
- 240. Deng, D.H. y Zhang, C.M., (1999) The formation mechanism of the hydrate phases in magnesium oxychloride cement. Cem. Concr. Res. 29(9): p. 1365–1371.
- 241. Liu, Z., Balonis, M., Huang, J., Sha, A., y Sant, G., (2017) The influence of composition and temperature on hydrated phase assemblages in magnesium oxychloride cements. Journal of the American Ceramic Society. 100(7): p. 3246-3261.
- 242. Ye, Q., Wang, W., Zhang, W., Li, J., y Chen, H., (2018) *Tuning the phase structure and mechanical performance of magnesium oxychloride cements by curing temperature and H<sub>2</sub>O/MgCl<sub>2</sub> ratio. Construction and Building Materials. 179: p. 413-419.*
- 243. Shand, M.A. y Jin, F. (2020) Introduction Characterization of MgO, in Magnesia Cements. p. 1-10.
- 244. Shand, M.A. (2020) Manufacture of magnesium oxide for magnesia cements, in Magnesia Cements. p. 13-28.
- 245. Tawfik, A., El-Raoof, F.A., y Serry, M.A., (2015) Lightweight Magnesium Oxychloride-Based Building Units from Egyptian Raw Magnesite. Interceram International Ceramic Review. **64**(6): p. 266-270.
- 246. Walling, S.A. y Provis, J.L., (2016) *Magnesia-Based Cements: A Journey of 150 Years, and Cements for the Future?* Chemical Reviews. **116**(7): p. 4170-4204.
- 247. Huang, L., Yang, Z., y Wang, S., (2020) *Influence of calcination temperature on the structure and hydration of MgO*. Construction and Building Materials. 262: p. 120776.
- 248. Harper, F.C., (1967) Effect of calcination temperature on the properties of magnesium oxides for use in magnesium oxychloride cements. Journal of Applied Chemistry. 17(1): p. 5-10.
- 249. Eubank, W.R., (1951) *Calcination Studies of Magnesium Oxides*. Journal of the American Ceramic Society. **34**(8): p. 225-229.

- 250. Zhang, X., Zheng, Y., Feng, X., Han, X., Bai, Z., y Zhang, Z., (2015) Calcination temperature-dependent surface structure and physicochemical properties of magnesium oxide. RSC Advances. 5(105): p. 86102-86112.
- 251. Lu, X., Geng, F., Zhang, H., y Chen, X., (2011) Influence of MgO-type expansive agent hydration behaviors on expansive properties of concrete. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. 26(2): p. 344-346.
- Mo, L., Deng, M., Tang, M., y Al-Tabbaa, A., (2014) *MgO expansive cement* and concrete in China: Past, present and future. Cement and Concrete Research. 57: p. 1-12.
- 253. Bilinski, H., Matkovic, B., Mazuranic, C., y Balic Zunic, T., (1984) *The Formation of Magnesium Oxychloride Phases in the Systems MgO-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and NaOH-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O*. Journal of the American Ceramic Society. **67**(4): p. 266-269.
- 254. Alegret, S., Blanco, M., y Subirats, R., (1984) *Potentiometric Study of the Reactivity of Calcined Magnesites for Use in Magnesium Oxychloride Cements.* Journal of the American Ceramic Society. **67**(9): p. 579-582.
- 255. Zhou, Z., Chen, H., Li, Z., y Li, H., (2015) Simulation of the properties of MgO-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system by thermodynamic method. Cement and Concrete Research.
  68: p. 105-111.
- 256. Li, Z. y Chau, C.K., (2007) *Influence of molar ratios on properties of magnesium oxychloride cement*. Cement and Concrete Research. **37**(6): p. 866-870.
- 257. Karimi, Y. y Monshi, A., (2011) *Effect of magnesium chloride concentrations* on the properties of magnesium oxychloride cement for nano SiC composite purposes. Ceramics International. **37**(7): p. 2405-2410.
- 258. Altiner, M. y Yildirim, M., (2017) *Study of using Dolomite as Starting Material Resource to Produce Magnesium Oxychloride Cement*. Journal of Advanced Concrete Technology. **15**(6): p. 269-277.
- 259. Misra, A.K. y Mathur, R., (2007) *Magnesium oxychloride cement concrete*. Bulletin of Materials Science. **30**(3): p. 239-246.
- 260. Yunsong, J., (2001) Study of the new type of light magnesium cement foamed material. Materials Letters. **50**(1): p. 28-31.
- 261. Barnes, P. y Bensted, J., (2002) *Structure and Performance of Cements*. 2 ed, ed. Press, C. London, UK. 584.
- 262. Xu, B., Ma, H., Hu, C., Yang, S., y Li, Z., (2016) Influence of curing regimes on mechanical properties of magnesium oxychloride cement-based composites. Construction and Building Materials. 102: p. 613-619.
- 263. Gong, W., Wang, N., y Zhang, N., (2021) *Effect of fly ash and metakaolin on the macroscopic and microscopic characterizations of magnesium oxychloride cement.* Construction and Building Materials. **267**.
- 264. Li, G., Yu, Y., y Li, J., (2003) Experimental study on urban refuse/magnesium oxychloride cement compound floor tile. Cement Concrete Res 33: p. 1663–1668.
- 265. Li, Z., Ding, Z., y Zhang, Y., (2004) *Development of sustainable cementitious materials.* Proceedings of the International Workshop on Sustainable Development and Concrete Technology: p. 55-76.

- 266. Li, Y., Yu, H., Zheng, L., Wen, J., Wu, C., y Tan, Y., (2013) *Compressive* strength of fly ash magnesium oxychloride cement containing granite wastes. Construction and Building Materials. **38**: p. 1-7.
- 267. Wei, L., Wang, Y., Yu, J., Xiao, J., y Xu, S., (2018) Feasibility study of strain hardening magnesium oxychloride cement-based composites. Construction and Building Materials. 165: p. 750-760.
- 268. Jankovský, O., Lojka, M., Lauermannová, A.-M., Antončík, F., Pavlíková, M., Pavlík, Z., y Sedmidubský, D., (2020) *Carbon Dioxide Uptake by MOC-Based Materials*. Applied Sciences. 10(7).
- 269. Ashraf, W., (2016) Carbonation of cement-based materials: Challenges and opportunities. Construction and Building Materials. 120: p. 558-570.
- 270. Góchez, R., Wambaugh, J., Rochner, B., y Kitchens, C.L., (2017) *Kinetic study* of the magnesium oxychloride cement cure reaction. Journal of Materials Science. **52**(13): p. 7637-7646.
- 271. Power, I.M., Dipple, G.M., y Francis, P.S., (2017) Assessing the carbon sequestration potential of magnesium oxychloride cement building materials. Cem. Concr. Compos. **78**: p. 97-107.
- Maravelaki-Kalaitzaki, P. y Moraitou, G., (1999) Sorel's cement mortars: Decay susceptibility and effect on Pentelic marble. Cement and Concrete Research. 29(12): p. 1929-1935.
- 273. Mielck, H. (1904) Magnesia cement composition: US.
- 274. Koch, J. y Donahue, A. (1995) Magnesium oxychloride cement containing graphite: US.
- 275. Koch, J. y Donahue, A. (1997) Method for dry grinding with improved magnesium oxychloride cement bond containing graphite: US.
- 276. Thompson, H.C. (1970) Magnesium oxychloride fireproofing: US.
- 277. Skolnik, M. (1948) Plastic composition and wallboard made therefrom: US.
- 278. Dickey, R.L. y Heights, S. (1955) Foamed magnesia tile and its method of production: US.
- 279. Strandgaard, C. (2001) Settable mixture and a method of manufacturing a sound insulating floor construction: US.
- 280. Montle, J.F. y Mayhan, K.G., (1974) *The role of magnesium oxychloride as a fire-resistive material*. Fire Technology. **10**: p. 201-210.
- 281. Feigin, M.E. y Choi, T.S. (2011) Magnesium oxide-based construction board: US.
- 282. Lin, Q.H. (2011) Process for producing GM-siding with wood grain: US.
- 283. Smith-Johannsen, R. (1980) Cement compositions: US.
- 284. Biefeld, L.P., Armstrong, M.C., y Shannon, R.F. (1955) Bonded glass fiber product and method of making same: US.
- 285. Todd, B.L. (2002) *Well drilling and servicing fluids and methods of removing filter cake deposited thereby*: US.
- 286. Tomlinson, B. (2006) Composition for controlling wellbore fluid and gas invasion and method for using same: US.
- 287. S. Lewis, C.G., M. Szymanski. (2008) Methods of servicing a wellbore with compositions comprising quaternary material and Sorel cements: US.
- 288. S. Lewis, C.G., M. Szymanski. (2008) Methods of servicing a wellbore with compositions comprising Sorel cements and oil based fluids: US.

- 289. Robertson, B. y Fowler, I.A. (2009) *Rapid setting plugging compositions for sealing subterranean formations*: US.
- 290. Dinnebier, R., Freyer, D., Bette, S., y Pannach, M., (2011) 9Mg(OH)<sub>2</sub>·MgCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, a High Temperature Phase of the Magnesia Binder System. ChemInform. **42**.
- 291. Barthel, H. (1974) Composition and process for strengthening and sealing geological formations and strata in mining and deep drilling: US.
- 292. Brennecke, P.W. (2011) Radioactive waste disposal challenges in Germany, in Waste Management (WM'11) Conference: Phoenix, AZ.
- 293. Tan, Y., Liu, Y., y Grover, L., (2014) *Effect of phosphoric acid on the properties* of magnesium oxychloride cement as a biomaterial. Cement and Concrete Research. **56**: p. 69-74.
- 294. Cesaretti, G., Dini, E., De Kestelier, X., Colla, V., y Pambaguian, L., (2014) Building components for an outpost on the Lunar soil by means of a novel 3D printing technology. Acta Astronautica. **93**: p. 430-450.
- 295. Qiao, H., Cheng, Q., Wang, J., y Shi, Y., (2014) *The application review of magnesium oxychloride cement*. Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. **6**: p. 180-185.
- 296. Tong, Y., (1996) A brief discussion on development of basic and practical research on magnesium oxychloride cement. J. Salt Lake Sci. 4: p. 68-72.
- 297. Tong, Y. y Lin, Y., (2004) Studies on improvement properties of bittern resistance of magnesium oxychloride cement. Sea Lake Salt Chem. Ind. **33**: p. 20-22.
- 298. Fan, W., Li, Y., Shen, Y., y Yu, S., (1995) *Magnesium oxychloride cement for shotcreting*. J. China Coal Soc. **20**: p. 317-321.
- 299. Construction, C.A.f.S.o.E., (1997) Technical standard for glass fibre magnesium oxychloride cement and composite material ventilation duct, China.
- 300. Commission, N.D.a.R., (2006) Glass fiber reinforced magnesium oxychloride cement ventiduct, China.
- 301. Commission, N.D.a.R., (2006) Glass fibre & magnesium cement board, China.
- 302. National Development, R.C., (2007) *Boards of magnesium oxychloride cement, China.*
- 303. Commission, N.D.a.R., (2005) Magnesite cement material modifiers, China.
- 304. Chau, C.K. y Li, Z., (2007) *Microstructures of magnesium oxychloride*. Materials and Structures. **41**(5): p. 853-862.
- 305. Gong, W., Wang, N., Zhang, N.A., Han, W., y Qiao, H., (2020) Water resistance and a comprehensive evaluation model of magnesium oxychloride cement concrete based on Taguchi and entropy weight method. Constr. Build. Mater. 260(119817).
- 306. Deng, D., (2003) The mechanism for soluble phosphates to improve the water resistance of magnesium oxychloride cement. Cement and Concrete Research 33(9): p. 1311-1317.
- 307. Sharma, R. y Yadav, R.N., (2021) Effect of Admixing Fly Ash on Cementing Characteristics of Magnesium Oxychloride Cement. International Journal of Recent Technology and Engineering. 9(5): p. 248-253.
- 308. Záleská, M., Pavlíková, M., Jankovský, O., Lojka, M., Antončík, F., Pivák, A., y Pavlík, Z., (2019) Influence of Waste Plastic Aggregate and Water-Repellent

Additive on the Properties of Lightweight Magnesium Oxychloride Cement Composite. Applied Sciences. 9(24): p. 5463.

- 309. Huang, Q., Zheng, W., Xiao, X., Dong, J., Wen, J., y Chang, C., (2021) *Effects* of fly ash, phosphoric acid, and nano-silica on the properties of magnesium oxychloride cement. Ceramics International. **47**(24): p. 34341-34351.
- 310. Wen, J., Yu, H., Li, Y., Wu, C., y Dong, J., (2014) Effects of citric acid on hydration process and mechanical properties of thermal decomposed magnesium oxychloride cement. Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition. 29(1): p. 114-118.
- 311. Guan, B., Tian, H., Ding, D., Wu, J., Xiong, R., Xu, A., y Chen, H., (2018) *Effect* of Citric Acid on the Time-Dependent Rheological Properties of Magnesium Oxychloride Cement. Journal of Materials in Civil Engineering. **30**(11).
- 312. Li, Y., Li, Z., Pei, H., y Yu, H., (2016) *The influence of FeSO*<sup>4</sup> and KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> on *the performance of magnesium oxychloride cement*. Construction and Building Materials. **102**: p. 233-238.
- 313. Chen, X., Zhangb, T., Bia, W., y Cheeseman, C., (2019) *Effect of tartaric acid* and phosphoric acid on the water resistance of magnesium oxychloride (MOC) cements. Construction and Building Materials. **213**: p. 528-536.
- 314. Luo, X., Fan, W., Li, C., Wang, Y., Yang, H., Liu, X., y Yang, S., (2020) *Effect* of hydroxyacetic acid on the water resistance of magnesium oxychloride cement. Construction and Building Materials. **246**.
- 315. Li, L., Chen, X., y Zhao, F., (2018) *Study on Modification of Magnesium Oxychloride Cement*. Earth and Environmental Science. **170**.
- 316. Salomão, R. y Pandolfelli, V.C., (2011) *Citric acid as anti-hydration additive for magnesia containing refractory castables*. Ceramics International. **37**(6): p. 1839-1842.
- Li, J., Li, G., y Yu, Y., (2008) *The influence of compound additive on magnesium oxychloride cement/urban refuse floor tile.* Construction and Building Materials. 22: p. 521-525.
- 318. Xu, K., Xi, J., Guo, Y., y Dong, S., (2012) *Effects of a new modifier on the water*resistance of magnesite cement tiles. Solid State Sciences. **14**(1): p. 10-14.
- 319. Tatarczak, A. y Fic, S., (2015) *Additives in Sorel Cement Based Materials Impact Study*. Proceedings of the International Conference on Civil, Structural and Transportation Engineering. **318**: p. 1-9.
- 320. He, P., Poon, C.S., y Tsang, D., (2017) *Comparison of glass powder and pulverized fuel ash for improving the water resistance of magnesium oxychloride cement*. Cement and Concrete Composites. **86**.
- 321. He, P., Poon, C.S., y Tsang, D.C.W., (2017) Using incinerated sewage sludge ash to improve the water resistance of magnesium oxychloride cement (MOC). Construction and Building Materials. 147: p. 519-524.
- 322. Chen, X.F., Kou, S.C., y Xing, F., (2018) *Effect of Agriculture and Construction Wastes on the Properties of Magnesium Oxychloride Cement Mortar with Tourmaline Powder*. Materials (Basel). **12**(1).
- 323. Zaleska, M., Pavlikova, M., Jankovsky, O., Lojka, M., Pivak, A., y Pavlik, Z., (2018) *Experimental Analysis of MOC Composite with a Waste-Expanded Polypropylene-Based Aggregate*. Materials (Basel). **11**(6).

- 324. He, P., Hossain, M.U., Poon, C.S., y Tsang, D.C.W., (2019) *Mechanical, durability and environmental aspects of magnesium oxychloride cement boards incorporating waste wood.* Journal of Cleaner Production. **207**: p. 391-399.
- 325. Guo, Y., Zhang, Y., Soe, K., Hutchison, W.D., Timmers, H., y Poblete, M.R., (2019) *Effect of fly ash on mechanical properties of magnesium oxychloride cement under water attack*. Structural Concrete. **21**(3): p. 1181-1199.
- 326. Dong, J.M., Yu, H.F., y Wang, M.J., (2015) *Influence of Fly Ash on Magnesium* Oxychloride Cement Deformation. Materials Science Forum. **817**: p. 252-256.
- 327. Jin, Y.J., Xiao, L.G., y Luo, F., (2013) Influence of Fly Ash on the Properties of Magnesium Oxychloride Cement. Advanced Materials Research. 662: p. 406-408.
- 328. Chau, C.K., Chan, J., y Li, Z., (2009) *Influences of fly ash on magnesium oxychloride mortar*. Cement and Concrete Composites. **31**(4): p. 250-254.
- 329. Wu, J., Chen, H., Guan, B., Xia, Y., Sheng, Y., y Fang, J., (2019) Effect of Fly Ash on Rheological Properties of Magnesium Oxychloride Cement. Journal of Materials in Civil Engineering. 31(3).
- 330. Ye, Q., Han, Y., Zhang, S., Gao, Q., Zhang, W., Chen, H., Gong, S., Shi, S.Q., Xia, C., y Li, J., (2020) *Bioinspired and biomineralized magnesium oxychloride cement with enhanced compressive strength and water resistance*. J Hazard Mater. 383: p. 121099.
- 331. Pavlikova, M., Pivak, A., Zaleska, M., Jankovsky, O., Reiterman, P., y Pavlik, Z., (2020) Magnesium Oxychloride Cement Composites Lightened with Granulated Scrap Tires and Expanded Glass. Materials (Basel). 13(21).
- 332. Wang, D., Di, S., Gao, X., Wang, R., y Chen, Z., (2020) *Strength properties and associated mechanisms of magnesium oxychloride cement-solidified urban river sludge*. Construction and Building Materials. **250**.
- 333. Pivak, A., Pavlikova, M., Zaleska, M., Lojka, M., Jankovsky, O., y Pavlik, Z., (2020) Magnesium Oxychloride Cement Composites with Silica Filler and Coal Fly Ash Admixture. Materials (Basel). 13(11).
- 334. Cao, F., Qiao, H., Wang, P., y Li, W., (2021) Mechanical Properties and Pore Structure Characteristics of Magnesium Oxychloride Cement Modified by Highland Barley Straw Ash.
- 335. Guo, Y., Zhang, Y.X., Soe, K., Wuhrer, R., Hutchison, W.D., y Timmers, H., (2021) Development of magnesium oxychloride cement with enhanced water resistance by adding silica fume and hybrid fly ash-silica fume. Journal of Cleaner Production. **313**.
- 336. Wang, D., Gao, X., Liu, X., y Zeng, G., (2021) Strength, durability and microstructure of granulated blast furnace slag-modified magnesium oxychloride cement solidified waste sludge. Journal of Cleaner Production. 292.
- 337. Maier, A. y Manea, D.L., (2022) Perspective of Using Magnesium Oxychloride Cement (MOC) and Wood as a Composite Building Material: A Bibliometric Literature Review. Materials. **15**(5): p. 1772.
- 338. Maier, D., (2023) A Review of the Environmental Benefits of Using Wood Waste and Magnesium Oxychloride Cement as a Composite Building Material. Materials. 16(5): p. 1944.

- Hemalatha, T. y Ramaswamy, A., (2017) A review on fly ash characteristicstowards promoting high volume utilization in developing sustainable concrete. J. Clean. Prod. 147: p. 546–559.
- Marthong, C. y Agrawal, T.P., (2012) Effect of Fly Ash Additive on Concrete Properties. International Journal of Engineering Research and Applications. 2(4): p. 1986-1991.
- Cho, Y.K., Jung, S.H., y Choi, Y.C., (2019) Effects of chemical composition of fly ash on compressive strength of fly ash cement mortar. Constr. Build. Mater. . 20: p. 255–264.
- 342. He, P., Poon, C.S., y Tsang, D.C.W., (2017) *Effect of pulverized fuel ash and CO*<sub>2</sub> *curing on the water resistance of magnesium oxychloride cement (MOC)*. Cem. Concr. Res. . **97**: p. 115-122.
- 343. Piatak, N.M., Parsons, M.B., y Seal, R.R., (2015) *Characteristics and environmental aspects of slag: A review*. Applied Geochemistry. **57**: p. 236-266.
- 344. Crossin, E., (2015) *The greenhouse gas implications of using ground granulated blast furnace slag as a cement substitute.* Journal of Cleaner Production. **95**: p. 101-108.
- 345. Dadsetan, S. y Bai, J., (2017) *Mechanical and microstructural properties of self-compacting concrete blended with metakaolin, ground granulated blast-furnace slag and fly ash.* Construction and Building Materials. **146**: p. 658-667.
- 346. Angulo-Ramírez, D.E., Mejía de Gutiérrez, R., y Puertas, F., (2017) Alkaliactivated Portland blast-furnace slag cement: Mechanical properties and hydration. Construction and Building Materials. **140**: p. 119-128.
- 347. Ta, Y., Minagawa, H., Takahashi, H., Takahashi, K., Miyamoto, S., y Hisada, M., (2023) Durability enhancement mechanism of mortar using blast furnace slag fine aggregate against combined deterioration of frost and salt damage. Construction and Building Materials. 367: p. 130237.
- 348. Patra, R.K. y Mukharjee, B.B., (2017) *Influence of incorporation of granulated blast furnace slag as replacement of fine aggregate on properties of concrete.* Journal of Cleaner Production. **165**: p. 468-476.
- 349. Shaygan, S., Izadi, A., y Zalnezhad, M., (2022) *Performance and environmental* assessment of microsurfacing mixture using the granulated Blast-Furnace Slag *Powder (GBSP) as potential recycled filler.* Construction and Building Materials. **359**: p. 129502.
- 350. Özbay, E., Erdemir, M., y Durmuş, H.İ., (2016) Utilization and efficiency of ground granulated blast furnace slag on concrete properties A review. Construction and Building Materials. **105**: p. 423-434.
- 351. Zeng, Q., Liu, X., Zhang, Z., Chao, w., y Xu, C., (2023) Synergistic utilization of blast furnace slag with other industrial solid wastes in cement and concrete industry: synergistic mechanisms, applications, and challenges. Green Energy and Resources: p. 100012.
- Ulubeyli, G.C. y Artir, R., (2015) Sustainability for Blast Furnace Slag: Use of Some Construction Wastes. Procedia - Social and Behavioral Sciences. 195: p. 2191-2198.
- 353. *LEED For New Construction Fact Sheet*. Council, U.S.G.B. 2014; Disponible en: <u>http://www.usgbc.org</u>.

- 354. Kim, Y.H. y Yarlagadda, P., (2013) *Influence of Calcium Added Slag on the Strength and Water-Repellency of Magnesium Oxychloride Cement*. Applied Mechanics and Materials. **278-280**: p. 437-439.
- 355. Canterford, J.H., (1985) *Magnesia An important Industrial Mineral: A Review of Processing Options and Uses*. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. **2**(1-2): p. 57-104.
- 356. Shand, M.A., (2006) The Chemistry and Technology of Magnesia, ed. Son, J.W.a. 304.
- 357. Kastiukas, G., Ruan, S., Unluer, C., Liang, S., y Zhou, X., (2019) Environmental Assessment of Magnesium Oxychloride Cement Samples: A Case Study in Europe. Sustainability. 11(24).
- 358. Woolley, A.R. y Church, A.A., (2005) *Extrusive carbonatites: A brief review*. Lithos. **85**(1): p. 1-14.
- 359. Bucher, K. y Grapes, R. (2011) *Metamorphism of Dolomites and Limestones*, in *Petrogenesis of Metamorphic Rocks*, Bucher, K. y Grapes, R., Editors, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 225-255.
- 360. Warren, J., (2000) *Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations.* Earth-Science Reviews. **52**(1): p. 1-81.
- 361. Leach, M., Scoones, I., y Stirling, A., (2010) Dynamic Sustainabilities: Technology, Environment, Social Justice. Earthscan. 232.
- 362. Economía, S.d., (2022) *Perfil de mercado de la dolomita*. Dirección general de desarrollo minero.
- 363. Sasaki, K., Qiu, X., Hosomomi, Y., Moriyama, S., y Hirajima, T., (2013) *Effect* of natural dolomite calcination temperature on sorption of borate onto calcined products. Microporous and Mesoporous Materials. **171**: p. 1-8.
- 364. Maitra, S., Choudhury, A., Das, H.S., y Pramanik, M.J., (2005) *Effect of* compaction on the kinetics of thermal decomposition of dolomite under non-isothermal condition. Journal of Materials Science. **40**(18): p. 4749-4751.
- 365. Gunasekaran, S. y Anbalagan, G., (2007) *Thermal decomposition of natural dolomite*. Bulletin of Materials Science. **30**(4): p. 339-344.
- 366. Ruan, S., Liu, J., Yang, E.-H., y Unluer, C., (2017) *Performance and Microstructure of Calcined Dolomite and Reactive Magnesia-Based Concrete Samples.* Journal of Materials in Civil Engineering. **29**(12): p. 04017236.
- 367. Chen, Y., Wu, C., Yu, H., Chen, W., Chen, C., Zheng, S., y Chen, F., (2018) Study of using light-burned dolomite ores as raw material to produce magnesium oxysulfate cement. Advances in Cement Research. **30**(10): p. 437-450.
- 368. Yu, J., Qian, J., Wang, F., Qin, J., Dai, X., You, C., y Jia, X., (2020) *Study of using dolomite ores as raw materials to produce magnesium phosphate cement.* Construction and Building Materials. **253**: p. 119147.
- 369. Kacker, K.P., Mehrotra, G.S., y Rai, M., (1970) *Petrographic and thermal evaluation of dolomites for the manufacture of magnesium oxychloride cement.* Journal of Applied Chemistry. **20**(6): p. 189-193.
- 370. Wang, F., Yang, L., Sun, G., Guan, L., y Hu, S., (2014) *The hierarchical porous* structure of substrate enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/cementitious materials. Construction and Building Materials. **64**: p. 488-495.

- 371. Wang, F., Sun, G., Zhang, W., Yang, L., y Liu, P., (2016) Performance of photocatalytic cementitious material: Influence of substrate surface microstructure. Construction and Building Materials. 110: p. 175-181.
- 372. Feng, C., Wang, F., Liu, P., Sun, G., Yang, L., Zhang, W., y Shu, C., (2017) Photocatalytic activity of porous magnesium oxychloride cement combined with AC/TiO<sub>2</sub> composites. Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition. **32**(3): p. 591-597.
- 373. Gao, Y., Liu, P., Wang, F., Yang, L., Zhang, W., Yang, J., y Liu, Y., (2019) Air purification behavior of magnesium oxychloride cement combined with Ag/AgBr particle under visible light. Construction and Building Materials. 211: p. 1034-1041.
- 374. Fang, Y., Shu, C., Yang, L., Xue, C., Luo, P., y Xu, X., (2022) Preparation and Properties of Magnesium Cement-Based Photocatalytic Materials. Catalysts. 12(4): p. 420.
- 375. Zhu, L., Yuan, L., Xu, X., Chen, J., y Yang, L., (2023) *The Preparation of Photocatalytic Porous Magnesium Oxychloride Cement-Based Materials and Its De-NO<sub>x</sub> Performance*. Catalysts. **13**(2): p. 326.
- 376. Klug, H.P. y Alexander, L.E., (1974) *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. Second Ed. ed.: Wiley-Interscience Publications.
- 377. Langford, J.I. y J.C., W., (1978) Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size. Journal of Applied Crystallography. **11**: p. 102-113.
- 378. Oliver, W.C. y Pharr, G.M., (2011) An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. Journal of Materials Research. 7(6): p. 1564-1583.
- 379. Gianturco, S.L., Pavlech, L.L., Storm, K.D., Yoon, S., Yuen, M.V., y Mattingly, A.N. (2020) *Calcium gluconate: Summary Report*.
- 380. Wang, X.L. y Zhang, C.Y., (2015) Study on the Effects of Molar Ratio of MgO and MgCl<sub>2</sub> on the Properties of Magnesium Cement Straw Board Based on Experiment. Applied Mechanics and Materials. **727-728**: p. 258-261.
- Wen, J., Yu, H.F., Xiao, X.Y., y Dong, J.M., (2015) *Influence of Materials Ratio* on the Hydration Process of Magnesium Oxychloride Cement. Materials Science Forum. 817: p. 180-184.
- 382. Zheng, W., Xiao, X., Wen, J., Chang, C., An, S., y Dong, J., (2021) Water-to-Cement Ratio of Magnesium Oxychloride Cement Foam Concrete with Caustic Dolomite Powder. Sustainability. 13(5).
- 383. Abdel-Gawwad, H.A., Aleem, S.A., Amer, A.A., Didamony, H.E., y Arif, M.A., (2018) Combined impact of silicate-amorphicity and MgO-reactivity on the performance of Mg-silicate cement. Construction and Building Materials. 189: p. 78-85.
- 384. Kuenzel, C., Zhang, F., Ferrándiz-Mas, V., Cheeseman, C.R., y Gartner, E.M., (2018) *The mechanism of hydration of MgO-hydromagnesite blends*. Cement and Concrete Research. **103**: p. 123-129.
- 385. Nourozi, B., Aminian, A., Fili, N., Zangeneh, Y., Boochani, A., y Darabi, P., (2019) The electronic and optical properties of MgO mono-layer: Based on GGA-mBJ. Results in Physics. 12: p. 2038-2043.

- 386. Chang, C., Dong, J., Xiao, X., Zheng, W., Wen, J., Li, Y., Huang, Q., y Man, Y., (2020) Long-term mechanical properties and micro mechanism of magnesium oxychloride cement concrete. Advances in Cement Research. 32(8): p. 371-378.
- Hu, C., Xu, B., Ma, H., Chen, B., y Li, Z., (2016) *Micromechanical investigation* of magnesium oxychloride cement paste. Construction and Building Materials. 105: p. 496-502.
- 388. Wang, B., Xiong, X., Ren, H., y Huang, Z., (2017) Preparation of MgO nanocrystals and catalytic mechanism on phenol ozonation. RSC Advances. 7(69): p. 43464-43473.
- 389. Xu, Y., Jin, R., Hu, L., Li, B., Chen, W., Shen, J., Wu, P., y Fang, J., (2020) Studying the mix design and investigating the photocatalytic performance of pervious concrete containing TiO2-Soaked recycled aggregates. Journal of Cleaner Production. 248.
- 390. Ming Ge, Na Zhu, Yaping Zhao, Jing Li, y Liu, L., (2012) *Sunlight-Assisted Degradation of Dye Pollutants in Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Suspension*. Industrial & Engineering Chemistry Research. **51**: p. 5167-5173.
- 391. Liu, T., Wang, L., Xue Lu, Jiamin Fan, Xinxin Cai, Bo Gao, Rui Miao, Wang, J., y Lv, Y., (2017) Comparative study of the photocatalytic performance for the degradation of different dyes by ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub>: adsorption, active species, and pathway. RSC Advances. 7: p. 12292–12300.
- 392. Munawar, T., Yasmeen, S., Hasan, M., Mahmood, K., Hussain, A., Ali, A., Arshad, M.I., y Iqbal, F., (2020) Novel tri-phase heterostructured ZnO-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite; structural, optical, photocatalytic and antibacterial studies. Ceramics International. **46**: p. 11101–11114.
- 393. Yan, Y., Zhou, X., Lan, J., Li, Z., Zheng, T., Cao, W., Zhu, N., Liu, W.,, (2018) Efficient photocatalytic disinfection of escherichia coli by N-doped TiO<sub>2</sub> coated on coal fly ash cenospheres. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 367: p. 355-364.
- 394. Vázquez-Olmos, A.R., Vega-Jiménez, A.L., y Paz-Díaz, B., (2018) Mechanosynthesis and antimicrobial effect of nanostructured metal oxides. Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología. 11(21): p. 29-44.
- 395. Ganji, N., Allahverdi, A., Naeimpoor, F., y Mahinroosta, M., (2016) *Photocatalytic effect of nano-TiO<sub>2</sub> loaded cement on dye decolorization and Escherichia coli inactivation under UV irradiation.* Research on Chemical Intermediates. **42**(6): p. 5395–5412.
- 396. Silvestre, J., Silvestre, N., y de Brito, J., (2015) *Review on concrete nanotechnology*. European Journal of Environmental and Civil Engineering. **20**(4): p. 455-485.
- 397. Li, Z.-G., Ji, Z.-S., Jiang, L.-L., Yu, S.-W., Guirao, J.L.G., y Gao, W., (2017) Effect of additives on the properties of magnesium oxysulfate cement. Journal of Intelligent & Fuzzy Systems. 33(5): p. 3021-3025.
- 398. Janczarek, M., Klapiszewski, Ł., Jędrzejczak, P., Klapiszewska, I., Ślosarczyk, A., y Jesionowski, T., (2022) Progress of functionalized TiO<sub>2</sub>-based nanomaterials in the construction industry: A comprehensive review. Chemical Engineering Journal. 430: p. 132062.

- 399. Kumar, A., (2017) A Review on the Factors Affecting the Photocatalytic Degradation of Hazardous Materials. Material Science & Engineering International Journal. 1(3).
- 400. Panda, L. y Dash, S., (2020) *Characterization and utilization of coal fly ash: a review*. Emerging Materials Research. **9**(3): p. 921-934.
- 401. Ahmaruzzaman, M., (2010) *A review on the utilization of fly ash.* Progress in Energy and Combustion Science. **36**(3): p. 327-363.
- 402. Zailan, S.N., Mahmed, N., y Abdullah, M.M.A.B., (2020) *Photocatalytic Behaviour of TiO<sub>2</sub>-geopolymer Paste under Sunlight*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. **957**(1): p. 012006.
- 403. Xu, M., Clack, H., Xia, T., Bao, Y., Wu, K., Shi, H., y Li, V., (2020) *Effect of TiO*<sub>2</sub> and fly ash on photocatalytic NO<sub>x</sub> abatement of engineered cementitious composites. Construction and Building Materials. **236**: p. 117559.
- 404. Singh, N.B. y Middendorf, B., (2020) *Geopolymers as an alternative to Portland cement: An overview.* Construction and Building Materials. **237**: p. 117455.
- 405. McLellan, B.C., Williams, R.P., Lay, J., van Riessen, A., y Corder, G.D., (2011) Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement. Journal of Cleaner Production. **19**(9): p. 1080-1090.
- 406. Assi, L.N., Carter, K., Deaver, E., y Ziehl, P., (2020) *Review of availability of* source materials for geopolymer/sustainable concrete. Journal of Cleaner Production. **263**: p. 121477.
- 407. Zhang, Z., Provis, J.L., Reid, A., y Wang, H., (2014) *Geopolymer foam concrete: An emerging material for sustainable construction.* Construction and Building Materials. **56**: p. 113-127.
- 408. Bafana, A., Devi, S.S., y Chakrabarti, T., (2011) *Azo dyes: past, present and the future.* Environmental Reviews. **19**(NA): p. 350-371.
- 409. García-Calvo, J.L., Carballosa, P., Castillo, A., Revuelta, D., Gutiérrez, J.P., y Castellote, M., (2019) *Expansive concretes with photocatalytic activity for pavements: Enhanced performance and modifications of the expansive hydrates composition*. Construction and Building Materials. **218**: p. 394-403.
- 410. Wang, D., Hou, P., Zhang, L., Xie, N., Yang, P., y Cheng, X., (2018) Photocatalytic activities and chemically-bonded mechanism of SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> nanocomposites coated cement-based materials. Materials Research Bulletin. 102: p. 262-268.
- 411. Schlundt, J., (2002) New directions in foodborne disease prevention. International Journal of Food Microbiology. **78**(1): p. 3-17.
- 412. Leyland, N.S., Podporska-Carroll, J., Browne, J., Hinder, S.J., Quilty, B., y Pillai, S.C., (2016) *Highly Efficient F, Cu doped TiO<sub>2</sub> anti-bacterial visible light active photocatalytic coatings to combat hospital-acquired infections*. Scientific Reports. **6**(1): p. 24770.
- 413. Liu, N., Ming, J., Sharma, A., Sun, X., Kawazoe, N., Chen, G., y Yang, Y., (2021) Sustainable photocatalytic disinfection of four representative pathogenic bacteria isolated from real water environment by immobilized TiO<sub>2</sub>-based composite and its mechanism. Chemical Engineering Journal. **426**: p. 131217.
- 414. Kim, B., Kim, D., Cho, D., y Cho, S., (2003) Bactericidal effect of TiO<sub>2</sub> photocatalyst on selected food-borne pathogenic bacteria. Chemosphere. 52(1): p. 277-281.

- 415. DeVere, E. y Purchase, D., (2007) Effectiveness of domestic antibacterial products in decontaminating food contact surfaces. Food Microbiology. 24(4): p. 425-430.
- 416. Midelet, G. y Carpentier, B., (2004) *Impact of cleaning and disinfection agents* on biofilm structure and on microbial transfer to a solid model food. J Appl Microbiol. **97**(2): p. 262-70.
- 417. Oulahal, N., Brice, W., Martial, A., y Degraeve, P., (2008) *Quantitative analysis* of survival of Staphylococcus aureus or Listeria innocua on two types of surfaces: Polypropylene and stainless steel in contact with three different dairy products. Food Control. **19**: p. 178-185.
- 418. Han, M.Y., Chen, G.Q., Meng, J., Wu, X.D., Alsaedi, A., y Ahmad, B., (2016) Virtual water accounting for a building construction engineering project with nine sub-projects: a case in E-town, Beijing. Journal of Cleaner Production. 112: p. 4691-4700.
- 419. Heravi, G. y Abdolvand, M.M., (2019) *Assessment of virtual water. consumption during production of material and construction phases of residential building projects.* Sustainable Cities and Society. **51**: p. 101785.
- 420. Aristizabal-Alzate, C.E. y González-Manosalva, J., (2021) Revisión de las medidas en pro de la eficiencia energética y la sostenibilidad de la industria del cemento a nivel mundial. Revista UIS Ingenierías. **20**(3): p. 91-110.
- 421. Guo, Y., Luo, L., Liu, T., Hao, L., Li, Y., Liu, P., y Zhu, T., (2024) A review of low-carbon technologies and projects for the global cement industry. Journal of Environmental Sciences. 136: p. 682-697.
- 422. Grøntoft, T., Verney-Carron, A., y Tidblad, J., (2019) Cleaning Costs for European Sheltered White Painted Steel and Modern Glass Surfaces Due to Air Pollution Since the Year 2000. Atmosphere. **10**(4): p. 167.
- 423. Matei, C., Berger, D., Dumbrava, A., Radu, M., y Gheorghe, E., (2020) Calcium carbonate as silver carrier in composite materials obtained in green seaweed extract with topical applications. Journal of Sol-Gel Science and Technology. 93.
- 424. Sevcík, R., Sasek, P., y Viani, A., (2018) *Physical and nanomechanical* properties of the synthetic anhydrous crystalline CaCO<sub>3</sub> polymorphs: vaterite, aragonite and calcite. Journal of Materials Science. 53.
- 425. Yusan, S., (2012) Magnesium Oxide Nanoparticles: Preparation, Characterization, and Uranium Sorption Properties. Environmental Progress & Sustainable Energy. **31**: p. 536-543.
- 426. Madhusudan Reddy, K., Manorama, S.V., y Ramachandra Reddy, A., (2003) *Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles*. Materials Chemistry and Physics. **78**(1): p. 239-245.
- 427. Rocca-Smith, J., Lagorce-Tachon, A., Iaconelli, C., Bellat, J.-P., Marcuzzo, E., Sensidoni, A., Piasente, F., Debeaufort, F., y Karbowiak, T., (2017) *How high pressure CO<sub>2</sub> impacts PLA film properties*. Express Polymer Letters. **11**: p. 320-333.
- 428. Budiarti, H.A., Puspitasari, R.N., Hatta, A.M., Sekartedjo, y Risanti, D.D., (2017) Synthesis and Characterization of TiO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> Core-Shell Structure Using Lapindo Mud Extract via Sol-Gel Method. Procedia Engineering. **170**: p. 65-71.

- 429. Kumar, P., Babu, Y., Zyryanov, G., y Ravikumar, R., (2019) Synthesis and spectral characterizations of VO<sub>2</sub>+ ions-doped CaZn<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> nanophosphor. SN Applied Sciences. 1.
- 430. Eddahaoui, K., Mele, G., Benmokhtar, S., Pio, I., Scarlino, A., Essehli, R., y Deyab, M., (2015) *Photodegradation of 4-Nitrophenol in Aqueous Suspension* by using new Titanium Phosphates Li<sub>0.50</sub>M<sub>0.25</sub>Ti<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (M= Ni, Mn, and Co) Catalyzed Processes. **2**.
- 431. Nguyen, H.T., Bui, H.M., Wang, Y.-F., y You, S.-J., (2023) Antifouling CuO@TiO<sub>2</sub> coating on plasma-grafted PAA/PES membrane based on photocatalysis and hydrogen peroxide activation. Environmental Science and Pollution Research. **30**(5): p. 12929-12943.
- 432. Abdel-Salam, A.I., Gomaa, I., Khalid, A., y Soliman, T.S., (2022) Investigation of raman spectrum, structural, morphological, and optical features of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/reduced graphene oxide hybrid nanocomposites. Physica Scripta. 97(12): p. 125807.
- 433. Ivanova, E., Mihaylov, M., Thibault-Starzyk, F., Daturi, M., y Hadjiivanov, K., (2007) *FTIR spectroscopy study of CO and NO adsorption and co-adsorption on Pt/TiO<sub>2</sub>*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. **274**(1): p. 179-184.
- 434. Meunier, F.C., (2021) Relevance of IR Spectroscopy of Adsorbed CO for the Characterization of Heterogeneous Catalysts Containing Isolated Atoms. The Journal of Physical Chemistry C. **125**(40): p. 21810-21823.
- 435. Mohammed, K.A., Abdulridha, S.A., Aljbory, E.H., Alkhayatt, A.H.O., Zabibah, R.S., Alrubaie, A.J., Rady, S.K., Kizar, S.H., Hariz, S.S., y Kadhem, M.J., (2022) *Capping agent effect on optical properties of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles*. Materials Today: Proceedings. 56: p. 2010-2015.
- 436. Kaushik, J., Twinkle, Tisha, Nisha, Baig, A., Sonal, Dubey, P., y Sonkar, S.K., (2023) *Photoactive Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Synthesized from Industrial Iron Oxide Dust for Fenton-Free Degradation of Multiple Organic Dyes.* Industrial & Engineering Chemistry Research. 62(27): p. 10487-10497.