

Control del biodeterioro en pinturas mediante la adición de un pigmento modificado con nanopartículas de plata

Natalia Bellotti^{1,2,a}, Pablo Bellotti¹, Cecilia Deyá^{1,3,b}

¹ CIDEPINT-Centro de Investigación y Desarrollo en Tecnología de Pinturas (CICPBA-CONICET), La Plata, Argentina.

² Investigadora CONICET y Docente de la Facultad de Ciencias Naturales y Museo – UNLP, La Plata, Argentina.

³ Investigadora CONICET y Docente de la Facultad de Ingeniería – UNLP, La Plata, Argentina.

^a n.bellotti@cidepint.gov.ar, ^b c.deya@cidepint.gov.ar

Palabras clave: biodeterioro, biocidas, pinturas, nanopartículas

RESUMEN

El biodeterioro por parte de comunidades de microorganismos afecta la capacidad protectora de los recubrimientos utilizados en materiales estructurales tanto en el interior como en el exterior de edificios y viviendas. En la actualidad existe un gran impulso en la investigación y desarrollo de nuevos materiales funcionales de base nanotecnológica entre los que se encuentran las nanopartículas de plata (NpAg) que han mostrado un amplio rango de actividad antimicrobiana. El presente trabajo tuvo como objetivo formular, elaborar y caracterizar pinturas con NpAg y con TiO₂ asociado a nanopartículas de Ag (NpTi). Como control se prepararon y ensayaron pinturas sin nanopartículas.

Se elaboraron y caracterizaron pinturas acrílicas con las nanopartículas en estudio. Se realizaron medidas de color, brillo, absorción de humedad, absorción-desorción de humedad y espectroscopía infrarroja en muestras con y sin envejecimiento natural. Las pinturas se evaluaron en cuanto a su bio-resistencia mediante un ensayo de cuatro semanas en placa. La formulación que resultó más eficiente fue sometida a un ensayo más prolongado en cámara ambiental con control de temperatura y humedad. Los resultados mostraron que es posible incorporar nanopartículas a pinturas acrílicas en muy baja concentración logrando una buena bioactividad. Las propiedades de las pinturas dependieron de la concentración de nanopartículas incorporadas.

INTRODUCCIÓN

Las pinturas son consideradas el medio más eficiente para la protección de materiales sometidos a factores ambientales tanto bióticos como abióticos. Entre los factores bióticos que las afectan, los hongos filamentosos son los más deteriorantes al producir cambios de color, agrietado, pérdida de adhesión y desprendimientos [1,2]. Los hongos liberan al entorno gran cantidad de ácidos y enzimas con el fin de incorporar los componentes necesarios para su crecimiento. Relacionado específicamente con las pinturas éstos son capaces de degradar los componentes que las constituyen para utilizarlos como fuente de carbono [3,4]. Entre los componentes degradados se encuentran aditivos de naturaleza orgánica, como los espesantes celulósicos y las resinas [3]. Además, el uso cada vez más

extendido de agua como solvente hace a las pinturas más susceptibles a la colonización microbiológica dado que ésta resulta uno de los factores clave para el desarrollo de las biopelículas [4]. En tal sentido, las edificaciones y, en especial, las de elevado valor patrimonial, necesitan del desarrollo de formulaciones protectoras que apliquen nuevas tecnologías a fin de extender su vida útil. Las pinturas antifúngicas incluyen uno o más biocidas con el objeto de prevenir la colonización y el posterior crecimiento de hongos sobre la película de pintura.

En cuanto al estudio de nuevos biocidas, unas de las líneas de investigación es aquélla que comprende el uso de materiales de tamaño nano como son las nanopartículas de plata (NpAg). Las NpAg son ampliamente estudiadas debido a su excelente rango de actividad antimicrobiana en bacterias y a que pueden ser aplicadas en diversos productos (plásticos, cerámicos, dispositivos médicos, telas, etc. [5,6].

La evaluación de pinturas antimicrobianas requiere de un proceso exhaustivo que tenga en cuenta distintos aspectos relevantes en el desarrollo de las biopelículas como la presencia de agua disponible para los procesos vitales de los microorganismos [7,8]. Como parte de la metodología empleada la humedad puede ser regulada en el interior de recipientes cerrados (cámara ambiental) usando agua o soluciones acuosas de distintas sales dependiendo del valor requerido de humedad relativa (HR) [7-9].

Otro aspecto a tener en cuenta al momento de evaluar las películas de pintura son las especies fúngicas a utilizar como bioindicadores, en tal sentido, los estudios de C. Grant *et al.* en relación a la colonización fúngica de materiales estructurales y pinturas han llevado a clasificar a los hongos según sus requerimientos acuosos [4,8]. A partir de esto las especies se clasifican en tres grupos, aquéllas capaces de crecer en sustratos con actividad acuosa ($Aa \leq 0,8$ (colonizadores primarios), $0,8 \leq Aa \leq 0,9$ (colonizadores secundarios) o $Aa \geq 0,9$ (colonizadores terciarios). Se considera a la Aa como el agua disponible para el crecimiento de los microorganismos; en un sistema cerrado la Aa es igual a la HR equilibrio/100. Existen metodologías como la presentada por la norma BS 3900 (British Standard Methods of Test for Paints, Assessment of Resistance to Fungal Growth) que contempla un espectro amplio de especies a utilizar como bioindicadores pertenecientes a los distintos grupos antes citados. Estas especies son inoculadas en forma conjunta sobre las pinturas y dispuestas en una cámara ambiental (HR~ 100% y temperatura 20 ± 2 °C) [7].

Por otro lado, los factores abióticos también son importantes ya que al degradar parcialmente la pintura facilitan la colonización. Entre los factores más agresivos se encuentra la radiación solar (ya sea directa o filtrada), capaz de interaccionar con la resina produciendo rotura de enlaces, formación de compuestos oxigenados, etc. [1,8]. Esta degradación produce cambios de color y/o brillo en la pintura y pérdida de funcionalidad de la resina y, por ende, de pigmento (tizado).

El presente trabajo tuvo como objetivo obtener y caracterizar pinturas acrílicas base acuosa con NpAg eficientes en prevenir el deterioro fúngico. Los ensayos fisicoquímicos de caracterización fueron medidas de color y brillo, absorción de humedad, absorción-desorción de humedad en función del tiempo y espectroscopía infrarroja (FTIR) luego de un proceso de envejecimiento natural. Estos ensayos se realizaron sobre las pinturas con mayor contenido de Np, que fueron las que mejor resultado dieron en los ensayos de bio-resistencia.

Las NpAg fueron incorporadas a la formulación en forma libre, por un lado o asociadas a TiO_2 (NpTi), también llamado "TiO₂ decorado". Las nanopartículas fueron sintetizadas, caracterizadas y provistas por el Dr. F. Ruíz de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, UASLP (México) en el marco de un proyecto de convenio bilateral. El TiO_2 es usualmente utilizado en pinturas de este tipo como pigmento opacante por su elevado índice de refracción ($>1,7$) [11]. Las NpAg son muy reactivas y pueden perder actividad al reaccionar con componentes de la pintura, por lo tanto, al asociarlas al TiO_2 se busca preservar su actividad en la película [12].

En lo que respecta a la degradación microbiológica, en una primera etapa se realizó un ensayo preliminar de cuatro semanas en placa para evaluar la bio-resistencia siguiendo un procedimiento similar al de la norma ASTM D-5590 [13]. En una siguiente etapa la

formulación que resultó más eficiente fue sometida a un ensayo más prolongado en cámara ambiental con control de temperatura y humedad. Las especies fúngicas seleccionadas fueron *Aspergillus fumigatus* (KU936230), *Alternaria alternata* (KU936229) y *Chaetomium globosum* (KU936228) aislados de pinturas biodeterioradas e identificados en trabajos previos [14,15]. Esta selección buscó contener a un representante de cada uno de los tres grupos de colonizadores antes citados.

Metodología

Formulación y elaboración de las pinturas

Se formularon pinturas acrílicas base acuosa con la siguiente composición (en volumen): 5,9% de TiO₂, 19,3% de CaCO₃ (natural), 1,6% de CaCO₃ (precipitado), 9,0% de resina acrílica (1:1), 4,5% de aditivos y 59,7% de agua. Las pinturas fueron elaboradas en una dispersora de alta velocidad. Las Np, que se encontraban en suspensión acuosa, fueron adicionadas reemplazando en forma total o parcial la correspondiente cantidad de agua de la formulación. Siguiendo la formulación antes referida se elaboraron una pintura control (sin biocida), dos pinturas con NpAg y dos con NpTi con la misma concentración de plata, considerando que todos los iones Ag⁺ fueron reducidos durante la obtención: 2,6 y 4,4 mg/100g de pintura.

Las NpAg provistas por el Dr. F. Ruíz eran esféricas y de un tamaño de 14 nm. En el caso de las NpTi, las partículas de TiO₂ eran de forma cuasi-esférica y con un tamaño promedio de 231 nm conteniendo en su superficie una distribución homogénea de NpAg de tamaño mucho menor (~15 nm) y forma esférica.

Evaluación de la bio-resistencia

En primer lugar se realizó un ensayo de cuatro semanas en placa siguiendo un procedimiento similar al de la norma ASTM D-5590. Los hongos utilizados fueron *A. alternata* y *C. globosum*. Se pintaron portaobjetos con las pinturas en estudio, luego de 15 días de curado, fueron cortados en piezas de 2,5 cm de lado e irradiados con una lámpara germicida UV Philips de 20 Watts de ambos lados. Las muestras fueron dispuestas en placas con medio mineral mínimo agarizado y a 28 °C por cuatro semanas [13]. Al término del periodo de incubación se evaluó el grado de crecimiento de la biopelícula fúngica sobre los paneles pintados.

A partir de los resultados obtenidos se seleccionó la formulación más eficiente para realizar un ensayo prolongado simulando un ambiente natural interno con elevada humedad relativa. Se utilizó una cámara ambiental con humedad relativa controlada, Figura 1, siguiendo una metodología similar al de la norma BS 3900 [7]. La cámara cerrada fue dispuesta en condiciones de laboratorio manteniendo la temperatura del entorno constante mientras duró el ensayo. Para mantener la HR constante y ~ 100% se introdujo un volumen de agua destilada que se mantuvo durante todo el tiempo que duró el ensayo. La HR y la temperatura en el interior de la cámara fueron censadas diariamente mediante un adquisidor de datos construido y programado específicamente para este ensayo. El dispositivo dispone de una placa Arduino mega 2560 el cual utilizó un sensor DTH 22 que tiene un error de ±1% en HR y ±0,5°C para temperatura. Los datos tomados por el sensor fueron registrados en una memoria micro SD en formato TXT el cual es fácil de exportar al formato Excel.

Se pintaron paneles de yeso de 77 cm² con las pinturas seleccionadas y los controles correspondientes (una pintura sin biocida y otra comercial antifúngica). Se inocularon los paneles luego del correspondiente curado con un mismo volumen de una suspensión de espora cuya concentración original fue de 10⁵/mL de las cepas seleccionadas: *A. fumigatus* (KU936230), *A. alternata* (KU936229) y *C. globosum* (KU936228). Las muestras se dispusieron en la cámara, mensualmente se realizaron evaluaciones y se tomaron registros fotográficos. Para evaluar los paneles en todos los casos se utilizó una escala de referencia considerando el crecimiento superficial: nulo (0%), escaso (<10%), leve (10–30%), moderado (30–60%) y abundante (60–100%) [13,15].

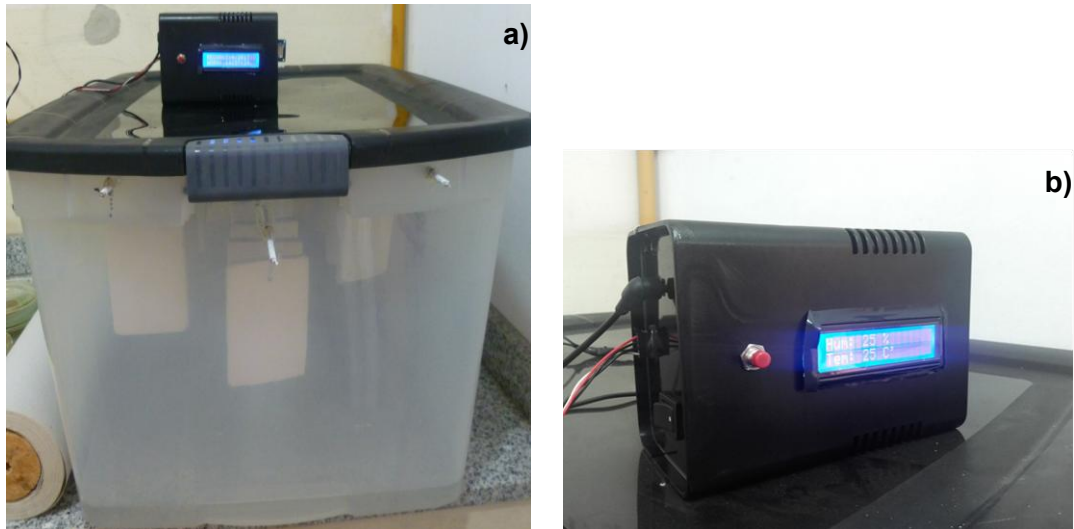


Figura 1: Cámara ambiental (a) y detalle de adquisidor de datos (b)

Caracterización de las pinturas

Absorción de humedad y absorción-desorción de humedad

Paneles de acrílico de 7,0 x 10,0 x 0,2 cm fueron pintados de ambos lados y en los bordes con 2 capas de las pinturas en estudio. Luego de 15 días de curado en condiciones de laboratorio se colocaron 4 días en un ambiente de baja humedad para eliminar agua retenida.

Para los ensayos de absorción de humedad, los paneles pintados fueron pesados en balanza analítica y colocados en una cámara que contenía solución saturada de cloruro de amonio de forma tal de obtener una HR de 83% [16]. Los paneles fueron pesados luego de 2, 4 y 6 horas y periódicamente hasta las 600 horas. La cantidad de agua absorbida, por unidad de masa de pintura y área del panel (M_a), fue evaluada de acuerdo a:

$$M_a = \frac{m_t - m_0}{A m_p}$$

donde m_t es la masa del panel al tiempo t , m_0 la correspondiente a tiempo inicial, A el área del panel y m_p la masa de pintura.

En el caso de los ciclos de absorción-desorción de humedad, la metodología fue similar: se colocaron paneles previamente pesados en un ambiente con 83% de HR y se pesaron luego de 4 y 24 horas. Transcurrido este tiempo, los paneles se trasladaron a una cámara con una humedad del 47,2% (solución de H_2SO_4 $\delta = 1,35 \text{ g/cm}^3$). Estos paneles fueron pesados luego de 4 y 24 horas en cada ambiente, durante 5 días.

Se emplearon 3 paneles por pintura y los resultados mostrados son el promedio de estas medidas.

Color y brillo

Los parámetros de color CIElab de paneles pintados fueron medidos luego del curado de las pinturas y en función del tiempo. El cambio de color fue calculado de acuerdo a:

$$\Delta E = \sqrt{(L - L_{NP})^2 + (a - a_{NP})^2 + (b - b_{NP})^2}$$

donde L , a y b son los parámetros CIElab de los paneles recubiertos con la pintura control y L_{NP} , a_{NP} y b_{NP} , los valores correspondientes a los paneles con las N_p [17,18]. La Tabla 1 muestra la relación entre apariencia visual y el ΔE calculado [18].

Tabla 1. Relación entre apariencia visual y ΔE [18].

| | |
|----------|----------------|
| <0.2 | No visible |
| 0.2–0.5 | Muy débil |
| 0.5–1.5 | Débil |
| 1.5–3.0 | Evidente |
| 3.0–6.0 | Muy evidente |
| 6.0–12.0 | Importante |
| >12.0 | Muy importante |

Las medidas de brillo se llevaron a cabo sobre los mismos paneles, también en función del tiempo. El cambio de brillo fue calculado según

$$\Delta \text{Brillo} = \frac{B_t - B_0}{B_0} \times 100$$

siendo B_t , el brillo a tiempo t y B_0 el brillo a $t = 0$. Las medidas se llevaron a cabo utilizando el medidor de brillo y color ByK Gardner.

Espectroscopía infrarroja

El espectro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) de las películas de pintura envejecidas (12 meses en condiciones de laboratorio expuestas a la luz luego de traspasar un vidrio o filtro) o no, se obtuvo usando un espectrofotómetro Perkin-Elmer Spectrum One y pastillas de KBr. Estas condiciones se seleccionaron por ser pinturas formuladas para su uso en interiores.

Resultados

Evaluación de la bio-resistencia

El ensayo de cuatro semanas en placa dio como resultado que las pinturas formuladas con mayor concentración de NpAg y NpTi presentaron un grado de crecimiento superficial por parte de *C. globosum* entre escaso y leve, mientras que resultaron menos eficientes frente a *A. Alternata* con un grado de cobertura superficial moderado.

La pintura control mostró nula resistencia al desarrollo de ambos hongos al igual que las pinturas que contenían menor concentración de Nps presentando abundante micelio y esporulación. En la Figura 2 pueden observarse registros fotográficos de las placas con las pinturas inoculadas con *C. globosum* e incubadas a 28 °C por cuatro semanas.

Teniendo en cuenta estos resultados es que fueron seleccionadas las pinturas con mayor concentración de Np para pasar a la siguiente etapa representado por el ensayo prolongado en la cámara ambiental. En la Figura 3 se graficaron los valores de temperatura obtenidos por el adquirente de datos en el lapso que duró el ensayo.

La humedad relativa en el interior de la cámara fue censada también diariamente, el registro obtenido fue invariablemente de 99% en todo el lapso que duró el ensayo.

La temperatura registrada presentó variaciones (Figura 3), con los valores obtenidos se calculó el promedio que resultó 21 °C y la desviación estándar que fue ± 1 °C.

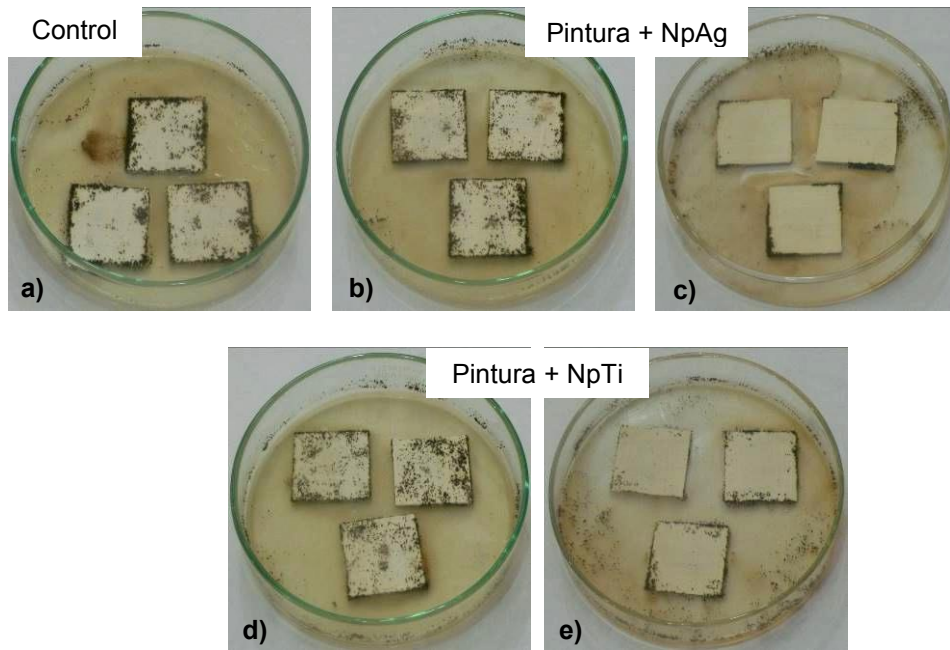


Figura 2. Placas con muestras de pinturas inoculadas con *C. globosum* (cuatro semanas): a) pintura control sin biocida, b)-d) 2,6 mg/100g y c)-e) 4,4 mg/100g, respectivamente.

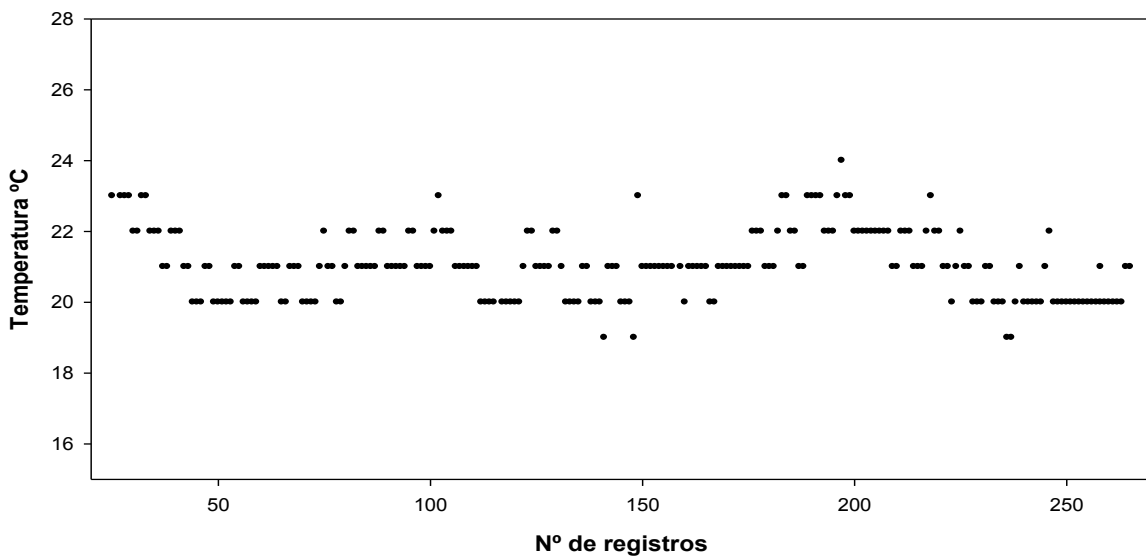


Figura 3. Registros de temperatura obtenidos mediante el uso del adquisidor de datos.

En la Figura 4 se observan algunos registros fotográficos de las muestras de pinturas sin exposición y luego de 9 semanas de exposición en la cámara ambiental. La pintura control (sin biocida) presentó un desarrollo fúngico abundante, las muestras de pintura comercial (antihongo) mostraron un crecimiento nulo. Las pinturas con NpAg y NpTi presentaron un desarrollo leve, en ambos casos esto representa un resultado mejor al obtenido en el ensayo de cuatro semanas en placa.



Figura 4. Registros fotográficos de paneles inoculados al tiempo 0 y luego de 9 semanas en la cámara ambiental.

Caracterización de las pinturas

Absorción de humedad y absorción-desorción de humedad

Los resultados de absorción de humedad muestran que el aumento más importante ocurre en las primeras horas de ensayo, logrando la saturación luego de 400 horas. Los valores de saturación son mayores en el caso de las pinturas con Np que en la pintura control (Figura 5), siendo la que más absorbe la pintura con 4,4 mg de NpTi/100g de pintura.

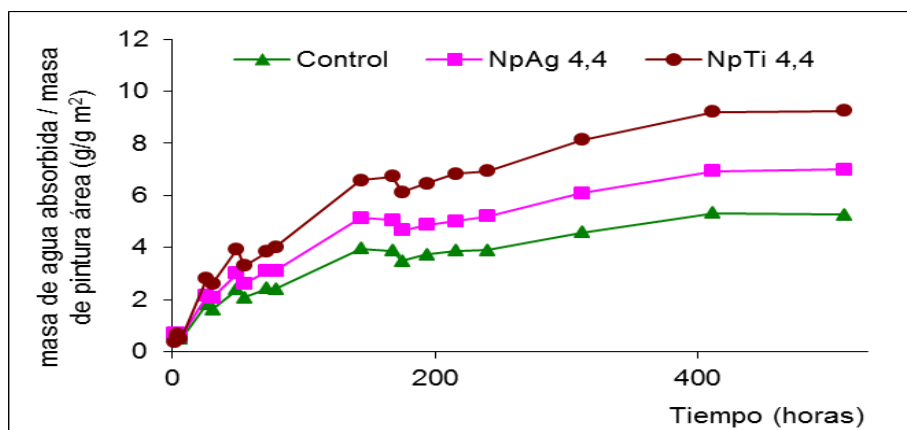


Figura 5. Absorción de agua de los paneles pintados

En lo que respecta a los ciclos de absorción-desorción de humedad (Figura 6), las pinturas con Np absorben y retienen una mayor cantidad de agua que la pintura control. Las diferencias entre las pinturas con Np no son significativas.

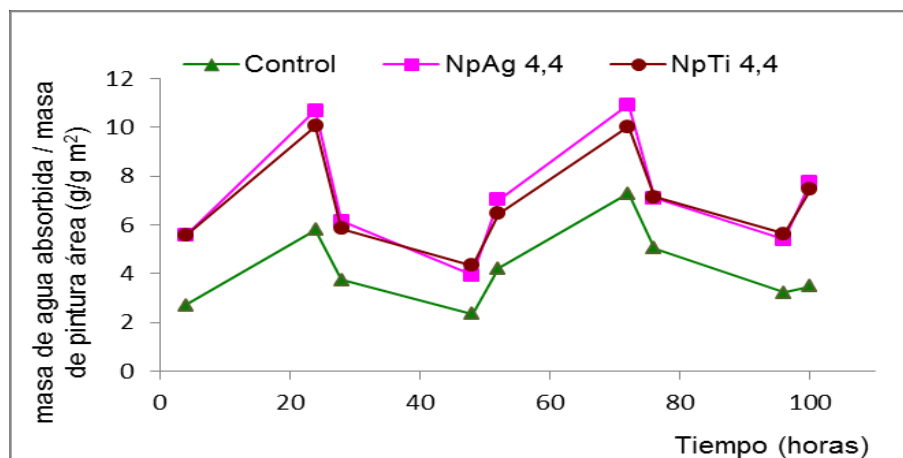


Figura 6. Ciclos de absorción-desorción de agua de los paneles pintados

La velocidad a la que ocurre la absorción y desorción de humedad (Figura 7) es más alta en el caso de las pinturas con NpTi, mostrando un mejor comportamiento en servicio, ya que la función de una pintura de pared es la de absorber humedad cuando ésta es alta y desorberla cuando es baja.

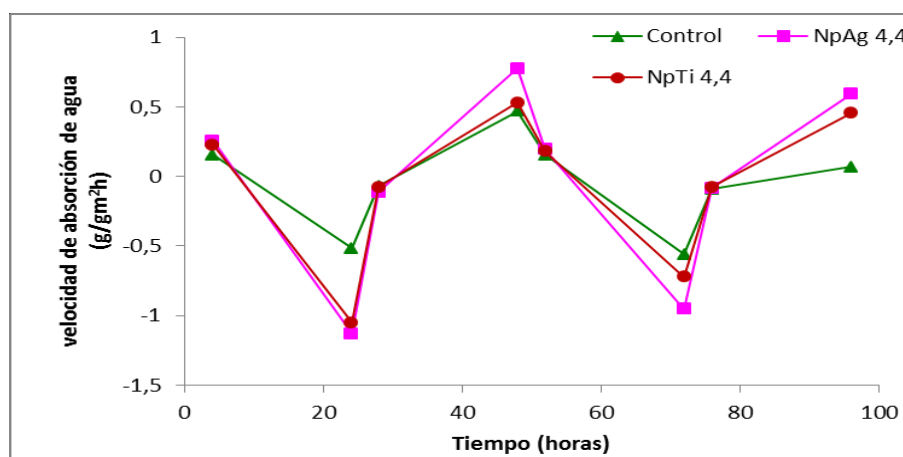


Figura 7. Velocidad de absorción y desorción de agua

Color y brillo

En la Figura 8a) se presenta el cambio de color en función del tiempo, se puede apreciar que el mismo es más pronunciado en los primeros días de exposición a la luz solar a través del filtro de una ventana. En el caso de los paneles recubiertos con las pinturas con mayor contenido de Np, el cambio alcanza valores cercanos a 2 luego de 10 días y continúa en aumento hasta llegar aproximadamente a 3,3 luego de 58 días de exposición. A partir de este tiempo, se mantiene prácticamente constante, aunque los paneles pintados con la pintura NpAg 4,4 presentan picos con valores mayores a 4. Estas diferencias se deben a la oxidación de las partículas de Ag y a la formación de productos coloreados.

Los cambios de brillo presentados en la Figura 8b) son más importantes en el caso de las pinturas con Np, sobre todo la formulada con NpTi. En general los cambios en el brillo están relacionados con el relajamiento y la redistribución de tensiones internas, la volatilización de solvente y el encogimiento de la película durante el curado [19].

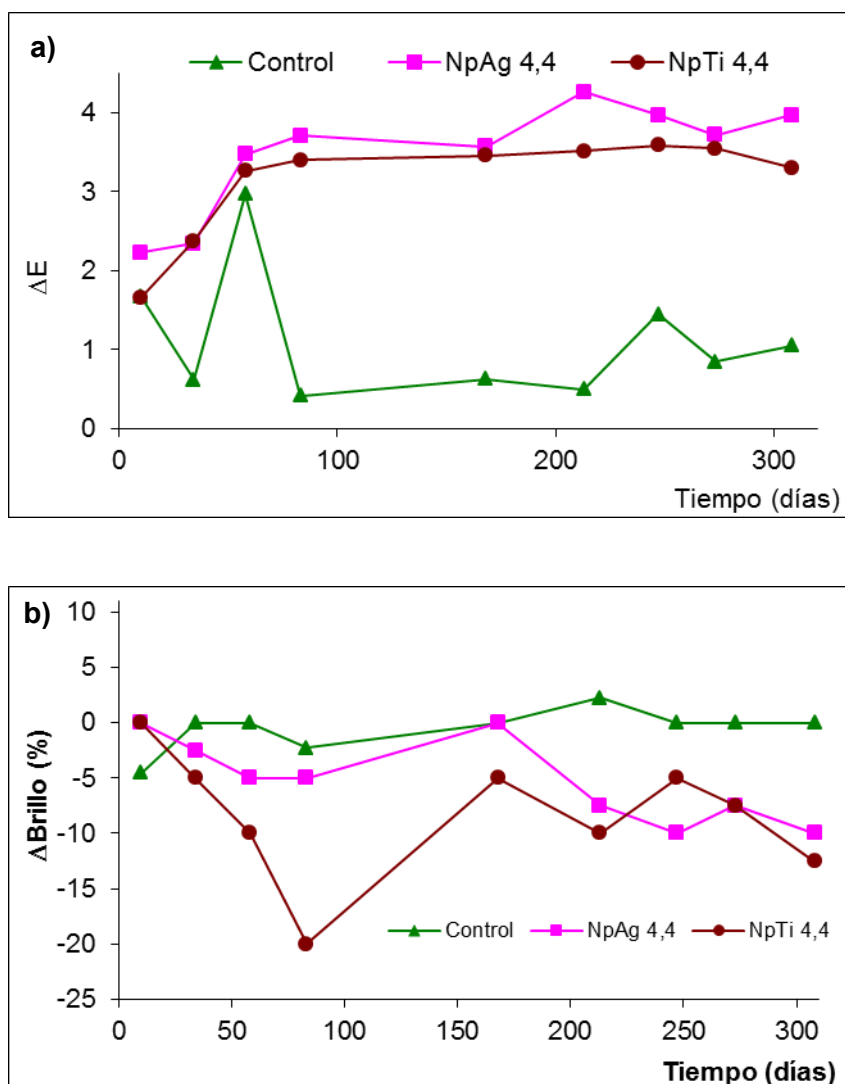


Figura 8. a) Cambio de color (ΔE) y b) Cambio en el brillo

Espectroscopía infrarroja

La Figura 9 muestra el espectro FTIR de las pinturas control y de las que contenían las Np en mayor concentración (4,4mg/100g de pintura) a tiempo 0 y luego de 12 meses de envejecimiento natural en condiciones de laboratorio (25 ± 2 °C) y expuestas a la luz solar luego de su pasaje a través de un vidrio.

Las bandas y picos obtenidos resultan similares en las distintas pinturas aunque es notable a tiempo 0 (Figura 9a) la diferencia en la intensidad de éstos luego del agregado de las Np, este efecto se ve atenuado en el caso de la pintura que contenía NpTi. Esto se correlacionaría con la alta reactividad de las NpAg que al ser incorporadas a la pintura en forma directa tienden a oxidarse reaccionando, en parte, con componentes de la pintura.

En los espectros se observan picos correspondientes a las frecuencias vibracionales de grupos característicos (RCOOR' , $-\text{OH}$, RCOO') presentes en la resina acrílica y aditivos: 3691 , 3400 , 2622 , 1816 , 1736 , 1442 , 1078 , 1014 y 881 cm^{-1} . Estos mismos picos aparecen en las pinturas luego del envejecimiento pero por lo general con mucha menor intensidad; en especial en la pintura control esto se debería a que la degradación de la película produce compuestos volátiles [10] (Figura 9b). En tal sentido, se destaca la pintura con NpTi que luego del proceso de envejecimiento presentó un espectro similar al de la pintura a tiempo 0 en especial si se compara con el control (Figura 9c). Además, se observan picos en 3030 ,

2950 y 2927 cm^{-1} relacionados con grupos nitrogenados (presentes en aditivos) en especial estos picos se encuentran menos marcados al agregar las NpAg (Figura 9a).

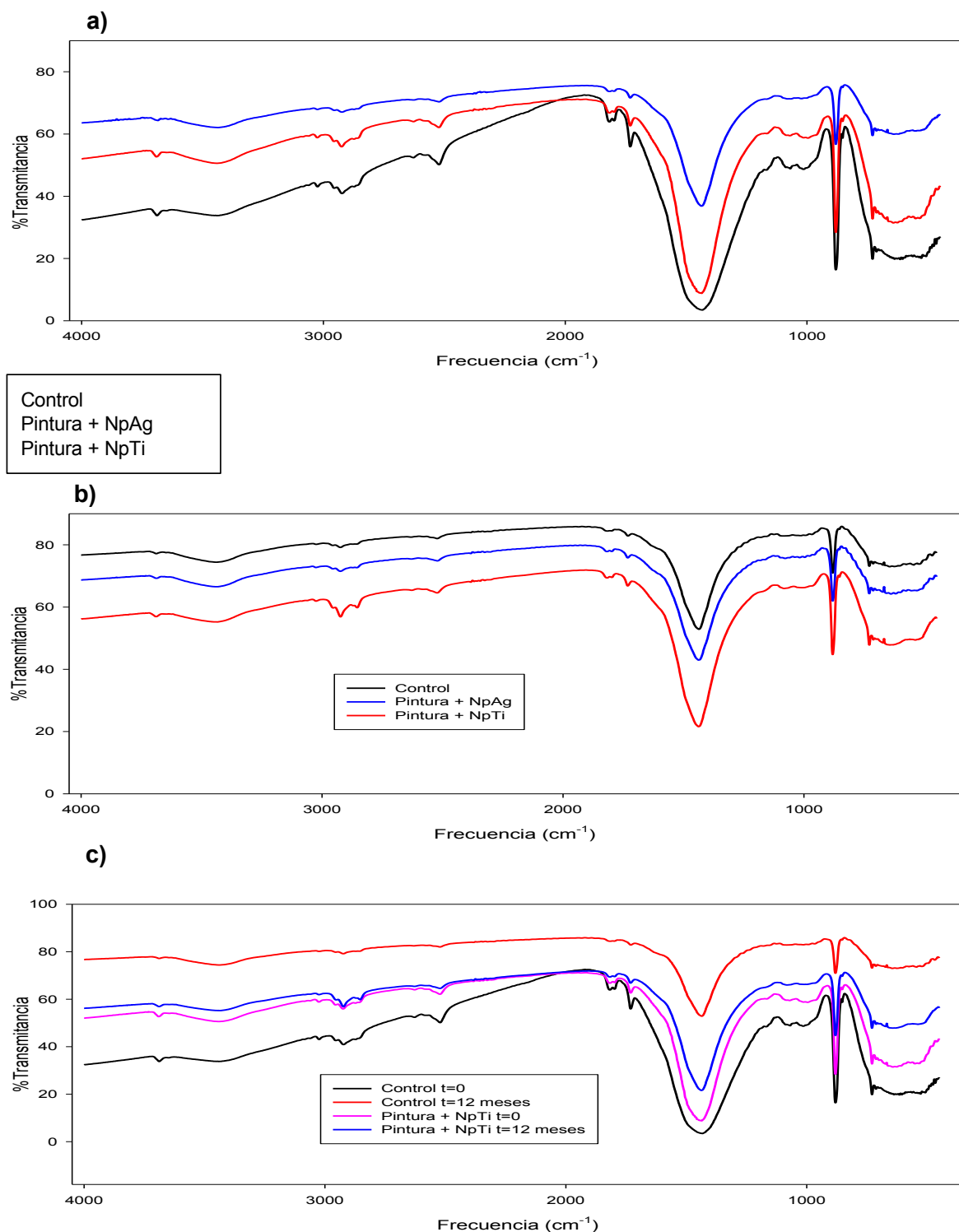


Figura 9. Espectros IR: a) 0 meses, b) 12 meses de pinturas envejecidas y d) control y pintura + NpTi.

CONCLUSIONES

Las pinturas formuladas con mayor concentración de NpAg han resultado efectivas en ensayos cortos y en un ensayo prolongado en condiciones de HR extrema. Por otro lado, la

caracterización de las pinturas muestra que las NpAg efectivamente son reactivas y estarían afectando la integridad de la película de pintura. Especialmente el espectro IR muestra que al agregar las NpAg asociadas al TiO₂ los picos característicos de la pintura base se mantienen en mayor grado si se los compara con los de aquella a la que se le agregaban las NpAg libres. Esto estaría indicando que las películas que incorporaban el pigmento modificado se mantendrían con un menor grado de alteración que las del control luego de un proceso natural de envejecimiento.

En cuanto al color y brillo, el cambio en estos parámetros se considera importante al agregar las Np en general.

La absorción de humedad en el caso de las pinturas que contenían las Np se vio afectada al aumentar en relación a la del control y también al mostrar un mayor grado de retención de la misma. En tal sentido, según información bibliográfica esto podría repercutir en forma positiva en las películas con NpAg dado que la humedad es un factor clave para el transporte y la producción de iones Ag⁺, si además, se considera que la actividad antimicrobiana de las NpAg está basada en la acción combinada de las partículas y los iones Ag⁺ [19,20]. Esto explicaría una mayor eficiencia antifúngica obtenida como resultado de la exposición de las pinturas en la cámara ambiental.

REFERENCIAS

- [1] Johns K. (2003), "Hygienic coatings: The next generation. Surface Coatings". En: International Part B: Coatings Transaction. pp 101-110.
- [2] Gaylarde C., Morton L., Loh K., Shirakawa M. (2011), "Review, Biodeterioration of external architectural paint films". En: International Biodeterioration and Biodegradation. pp 1189-1198.
- [3] Allsopp D., Seal K., Gaylarde C. (2004), Biodeterioration of refined and Processed materials". En: Introduction to Biodeterioration, University of Cambridge. pp 44-110.
- [4] Nielsen K.F. (2002), "Mould growth on building materials Secondary metabolites, mycotoxins and biomarkers" En: Thesis, The Mycology Group, University of Denmark.
- [5] Moritz M., Geszke-Moritz M. (2013), "The newest achievements in synthesis, immobilization and practical applications of antibacterial nanoparticles". En. Chemical Engineering Journal. pp 596-613.
- [6] Li W.R., Xie X.B., Shi Q.S., Duan S.S., Ouyang Y.S., Chen Y.B. (2011), "Antibacterial effect of silver nanoparticles on Staphylococcus aureus". En: Biometals. pp 135-141.
- [7] Gaylarde C., Otlewska A., Celikkol-Aydin S., Skora J., Sulyok M., Pielech-Przybylska K., Gillatt J., Beech I., Gutarowska B. (2015) "Interactions between fungi of standard paint test method BS3900" International Biodeterioration & Biodegradation. pp 411-418.
- [8] Grant C., Hunter C.A., Flannigan B., Bravery A.F. (1989), "The moisture requirements of moulds isolated from domestic dwellings". En: International Biodeterioration & Biodegradation. pp 259-284.
- [9] Juzeliunas E., Ramanauskas R., Lugauskas A., Leinartas K., Samulevičienė M., Sudavičius A., Juškėnas R. (2007), "Microbially influenced corrosion of zinc and aluminium – Two-year subjection to influence of Aspergillus niger". Corrosion Science. pp 4098-4112.
- [10] Chiantore O., Trossarelli L., Lazzari M. (2000), "Photooxidative degradation of acrylic and methacrylic polymers". En: Polymer. pp 1657-1668.
- [11] Caprari J.J. (2003), "Conceptos básicos sobre pinturas". En: Pinturas. pp 57-96.
- [12] Pinho L., Rojas M., Mosquera M.J. (2015), "Ag-SiO₂-TiO₂ nanocomposite coatings with enhanced photoactivity for self-cleaning application on building materials". En: Applied Catalysis B: Environmental. pp 144-154.
- [13] Bellotti N., Salvatore L., Deyá C., Del Panno M.T., del Amo B., Romagnoli R. (2013), "The application of bioactive compounds from the food industry to control mould growth in indoor waterborne coatings". En: Colloids and Surface B: Biointerfaces. pp 140-144.
- [14] Roselli S., Deyá C., Romagnolia R., Bellotti N. (2015), "Evaluación del biodeterioro fúngico de pinturas anticorrosivas mediante técnicas electroquímicas". En: 15º Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales, ID (57)T06.
- [15] Deyá C., Bellotti N. (2017), "Biosynthesized silver nanoparticles to control fungal infections in indoor environments". En: Advance in Natural Science: Nanoscience Nanotechnology. pp 1-8.
- [16] Handbook of Chemistry and physics, 28º ed., 1945, II parte, p 1851.

- [17] Bellotti N., Romagnoli R., Quintero C., Domínguez-Wong C., Ruiz F., Deyá C. (2015), Nanoparticles as antifungal additives for indoor water borne paints, *Progress in Organic Coating*. pp 33-40.
- [18] Teichmann, G. (1990), "The use of colorimetric methods in the concrete industry", *Concr.Precast. Plant. Technol.* pp 58-73.
- [19] Hu J., Li X., Gao J., Zhao Q. (2009), "Ageing behavior of acrylic polyurethane varnish coating in artificial weathering environments". *Progress in Organic Coatings*. pp 504-509.
- [20] Zong-ming Xiu, Qing-bo Zhang, Hema L. Puppala, Vicki L. Colvin, and Pedro J. J. Alvarez. (2012), "Negligible Particle-Specific Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles". *Nano Letters*. pp 12.
- [21] Dominguez-Wong C., Loredó-Becerra G.M., Quintero-González C.C., Noriega-Treviño M.E., Compeán-Jasso M.E., Niño-Martínez N., De Alba-Montero I., Ruiz F. (2014), "Evaluation of the antibacterial activity of an indoor waterborne architectural coating containing Ag/TiO₂ under different relative humidity environments". *En: Materials Letters*. pp 103-106.