

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 522**

51 Int. Cl.:

C09C 1/36 (2006.01)

C04B 14/30 (2006.01)

C04B 20/10 (2006.01)

B01J 35/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08864827 .4**

96 Fecha de presentación: **17.12.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2242806**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.10.2010**

54 Título: **MATERIALES COMPUESTOS FOTOCATALÍTICOS BASADOS EN DIÓXIDO DE TITANIO Y SUS PRODUCTOS DERIVADOS SOBRE UN SOPORTE DE METACAOLÍN.**

30 Prioridad:
19.12.2007 IT MI20072387

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.01.2012

73 Titular/es:
ITALCEMENTI S.p.A.
Via G. Camozzi, 124
24121 Bergamo, IT

72 Inventor/es:
ANCORA, Renato;
BORSA, Massimo y
CASSAR, Luigi

74 Agente: **Ruo, Alessandro**

ES 2 371 522 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Materiales compuestos fotocatalíticos basados en dióxido de titanio y sus productos derivados sobre un soporte de metacaolín

5

Campo de la invención

[0001] La presente invención se refiere a nuevos materiales compuestos fotocatalíticos y sus productos derivados, que comprenden dióxido de titanio sobre un soporte de metacaolín.

10

Técnica antecedente

[0002] El dióxido de titanio, en su forma cristalina anatasa, es un agente fotocatalítico conocido. En presencia de luz y humedad ambiente, cataliza la oxidación de diversos contaminantes presentes en la atmósfera, favoreciendo el proceso de degradación y eliminación.

15

[0003] En el campo de la construcción se conocen convencionalmente los productos de cemento, que contienen dióxido de titanio a granel o como capas de recubrimiento de superficie (documentos PCT/EP9704008, EP885857, EP1196359).

20

[0004] La acción fotocatalítica del dióxido de titanio protege los productos de hormigón del cambio de color causado por los contaminantes medioambientales. Además, los edificios construidos con estos productos tienen un aspecto mucho más agradable, debido a la duración permanente del color original, sin la necesidad de ciclos frecuentes de limpieza de la superficie. El dióxido de titanio también se usa en pinturas, pastas, u otras composiciones de recubrimiento para su aplicación en edificios preexistentes, para preservar el color original. (documento MI2007A001508).

25

[0005] También existen productos de pavimentación vial urbana que contienen dióxido de titanio, tales como adoquines, productos para el afirmado de carreteras, etc. (documentos PCT/EP2004/0015, PCT/EP2005/0529). Estos productos se usan predominantemente para reducir los contaminantes del tráfico urbano (N-óxidos, hidrocarburos, etc.): estas sustancias se absorben en la superficie porosa del producto y se oxidan para formar componentes no volátiles, que puede arrastrar el agua de lluvia.

30

[0006] Aunque los productos de hormigón mencionados anteriormente han demostrado ser eficaces para el objetivo en cuestión, se lleva a cabo una búsqueda continua y constante para identificar nuevas composiciones y productos con mayor capacidad fotocatalítica, o con la misma capacidad, pero con un contenido menor de fotocatalizador.

35

[0007] Esto último es particularmente importante en el sector del hormigón, que se caracteriza por el uso de enormes cantidades de productos que tienen una relación coste/peso muy baja: para estos productos, la adición de aditivos químicos finos, tales como dióxido de titanio, conduce a un incremento muy alto del precio. Esto explica la importancia de mantener un alto nivel de efectos fotocatalíticos, mientras se usen menores cantidades de fotocatalizador.

40

[0008] En todos los productos mencionados anteriormente, no existe una interacción específica entre la fotocatalisis y los elementos de soporte, los productos a granel mencionados anteriormente se obtienen por medio de un proceso sencillo de mezcla física de los diversos componentes, mientras que los productos recubiertos se obtienen a través de la estratificación del fotocatalizador en un soporte preexistente. En ambos casos, la relación entre los dos componentes es la de adyacencia.

45

[0009] En el sector de los productos fotocatalíticos, así como en el del cemento, también se conoce el uso de otros materiales inorgánicos inertes, tales como arcilla, caolín, etc. Por ejemplo, la patente KR-A-20010074099 describe un ladrillo fotocatalítico basado en arcilla, caolín y grafito ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), cubierto con una capa superficial de óxido de titanio. La patente CN-A-1696228 describe una pintura que contiene nanopartículas de dióxido de titanio dopado, caolín, wallastonita, carbonato de calcio y otros componentes.

50

55

Sumario

[0010] Un primer objetivo de la presente invención es proporcionar un nuevo material compuesto fotocatalítico, adecuado para obtener aglutinantes y productos derivados con alta eficacia fotocatalítica, mientras se usen pequeñas cantidades de fotocatalizador. La invención también tiene por objeto proporcionar un material compuesto del tipo mencionado anteriormente, en el que el fotocatalizador esté unido de una manera fuerte y estable a un material de soporte. Un objetivo adicional de la invención es proporcionar materiales compuestos y productos derivados, que sean activos no sólo para la reactividad en superficies, sino también a granel, en otras palabras, también dentro de las capas, no en la superficie. Estos y otros objetivos se logran por medio de nuevos compuestos fotocatalíticos y sus productos derivados (aglutinantes, productos premezclados secos, composiciones cementosas, y productos fabricados acabados) de acuerdo con la presente invención, que comprenden dióxido de titanio sobre un

60

65

soporte de metacaolín; la invención también incluye el método para obtener estos productos y su uso industrial. En comparación con los productos conocidos del sector, el material compuesto de acuerdo la invención proporciona aglutinantes fotocatalíticos de alta eficacia, a pesar de que contienen una pequeña cantidad de fotocatalizador, generalmente menor que las cantidades utilizadas en la técnica anterior conocida.

5 **[0011]** En el material compuesto, objeto de esta invención, el dióxido de titanio se une al soporte de metacaolín de una manera estable y una forma física característica.

Descripción de las figuras adjuntas

[0012]

- La figura 1 es una foto tomada con un microscopio electrónico de barrido (SEM), que muestra granos de cristal de TiO_2 sobre un soporte de alúmina.
- La figura 2 es una foto tomada con un microscopio electrónico de barrido (SEM), que muestra granos de cristal de TiO_2 sobre un soporte de caolín;
- La figura 3 es una foto tomada con un microscopio electrónico de barrido (SEM), que muestra granos de cristal TiO_2 sobre un soporte de aluminio de acuerdo con la invención.
- Las figuras 4 y 5 son fotos tomadas con un microscopio electrónico de barrido (SEM), que muestran granos de cristal de TiO_2 sobre un soporte de caolín; (en una relación de peso 50/50), de acuerdo con la invención.

Descripción detallada

25 **[0013]** El compuesto fotocatalítico de la presente invención comprende dióxido de titanio, como un agente fotocatalizador, sobre un soporte de metacaolín.

30 **[0014]** El dióxido de titanio (denominado también en el presente documento como TiO_2) se usa preferentemente en su forma cristalina anatasa. En el TiO_2 que se usa en el presente documento, esta forma está presente en una forma prevalente o exclusiva: el término "prevalente" se refiere al TiO_2 en su forma anatasa para al menos el 50% del peso en relación con el TiO_2 total; los términos "exclusivo" o "total" se refieren al 100%; en una realización particularmente preferida de la invención, dicho porcentaje de anatasa es de al menos el 90%. Las partículas de dióxido de titanio tienen una superficie específica BET preferentemente entre 5 y 350 m^2/g y, más concretamente, entre 100 y 300 m^2/g .

35 **[0015]** El metacaolín que se usa como un soporte ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) es la forma deshidroxilada del mineral de arcilla caolinita, obtenido comúnmente por calcinación; el metacaolín está disponible en el mercado (por ejemplo: véase el producto METASTAR501 usado en los experimentos del presente documento, que tiene una superficie específica BET de 12,6 m^2/g).

40 **[0016]** En la presente descripción, el término "fotocatalítico" se refiere a las propiedades del producto en cuestión que, en presencia de luz y aire, es capaz de catalizar una reacción de descomposición de uno o varios contaminantes presentes en el medioambiente, ya sean estos inorgánicos u orgánicos; siendo ejemplos de estos contaminantes: policondensados aromáticos, aldehídos, hollín de concentración PM10, óxidos de nitrógeno (NO_x) y óxidos de azufre (SO_x).

45 **[0017]** Preferentemente, el 50% del peso de los materiales compuestos de acuerdo con la invención está compuesto de dióxido de titanio y el 50% restante del soporte de metacaolín. Sin embargo, la invención incluye cualquier otra relación entre estos dos componentes. El material compuesto de dióxido de titanio/metacaolín está presente "a granel", en otras palabras, se añade "a granel", al hormigón, de una manera para que no sólo se distribuya en la superficie del hormigón, sino también a través de las capas internas profundas.

50 **[0018]** El compuesto puede usarse en la elaboración de productos derivados, tales como aglutinantes, productos premezclados secos y composiciones cementosas listas para usar (particularmente pasta, mezclas de argamasa u hormigón), y como tal, cada uno de estos productos comprende una realización específica de la invención.

55 **[0019]** El aglutinante de acuerdo con la invención comprende el material compuesto mencionado anteriormente mezclado con un aglutinante hidráulico adecuado. En el aglutinante de acuerdo con la invención, como en sus productos derivados, el compuesto fotocatalítico está presente a granel, de acuerdo con la definición proporcionada anteriormente.

60 **[0020]** La expresión "aglutinante hidráulico" se refiere a un material pulverizado en un estado sólido, seco, que cuando se mezcla con agua forma mezclas plásticas capaces de fraguar y endurecerse, incluso bajo el agua, tal como el cemento, por ejemplo. Son ejemplos de posibles aglutinantes hidráulicos los cementos de conformidad con la norma: ENV 197.1, y cales hidráulicas como se definen en la ley N° 595, aprobada el 26 de mayo de 1965, o mezclas de los mismos. El aglutinante fotocatalítico de acuerdo con la invención posee una cantidad de dióxido de titanio entre el 0,1 y 10% en peso, calculado como la cantidad de TiO_2 en relación con el cemento, de manera ventajosa, dicha cantidad puede mantenerse en promedio a niveles bajos, tal como entre el 0,1 y el 4%, o entre el

0,1% y el 2,5%, para obtener excelentes resultados fotocatalíticos; de esta manera, los productos de cemento fotocatalítico pueden obtenerse con una relación elevada de eficacia/coste, de acuerdo con los objetivos de la invención.

5 **[0021]** Mezclando el aglutinante mencionado anteriormente con el posible agregado, fino o grueso y otros aditivos posibles de producción de cemento, se pueden obtener productos premezclados secos: estos contienen todos los componentes excepto el agua necesaria para formar composiciones cementosas fotocatalíticas listas para su uso (particularmente pasta, mezclas de argamasa u hormigón). Entre los aditivos que se usan comúnmente en el sector y que posiblemente están presentes en productos premezclados secos, están los fluidificantes, superfluidificantes, agentes de aireación, aditivos puzolánicos, cargas, etc.

15 **[0022]** Las composiciones cementosas, que se obtienen a través de la adición de agua a los productos premezclados mencionados anteriormente, incluyen tanto pastas de cemento, o mezclas compuestas de aglutinante y agua sin agregados, como conglomerados, o mezclas compuestas de agua, aglutinante y agregado. Los términos "inertes", "agregado" o "agregado inerte", son sinónimos de acuerdo con la presente invención, y están clasificados en la norma UNI EN 206. Estos pueden ser agregados finos, tales como arena, o agregados gruesos. Los ejemplos de conglomerado incluyen argamasas (mezclas compuestas de aglutinante, agua y agregados finos), y mezclas de cemento (mezclas compuestas de agua, aglutinante, agregado fino y agregado grueso). La cantidad de agregado, la relación agua/cemento y el método de mezcla empleado para formar las composiciones cementosas son aquellos que se usan convencionalmente en este sector.

25 **[0023]** Los productos cementosos fotocatalíticos producidos usando las mezclas de la invención son capaces de reducir los contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en el entorno, tales como policondensados aromáticos, aldehídos, hollín de concentración de PM10, óxidos de nitrógeno (NO_x) y óxidos de azufre (SO_x). Su efecto es particularmente intenso en relación con los NO_x.

30 **[0024]** Por lo tanto, un objetivo adicional de la invención es un producto de cemento fotocatalítico, elegido entre elementos arquitectónicos, adoquines lisos, productos de afirmado de carreteras, techos de bóveda de túneles o garajes, adoquines redondos, bloques, ladrillos, pintura, enlucido, estuco, elementos monumentales, productos extruidos, y azulejos, preparados usando la mezcla de cemento.

35 **[0025]** El compuesto fotocatalítico de la invención también puede usarse en productos de pintura sin cemento, tales como acabados de pintura de silicato, con silicatos de potasio, siloxánicos o acrílicos. La invención también incluye un método para la reducción de contaminantes presentes en el entorno, que se caracteriza por el contacto con dicho entorno, en presencia de luz y aire, con uno o más productos como se ha descrito anteriormente. Los contaminantes se eligen preferentemente entre policondensados aromáticos, aldehídos, hollín de concentración PM10, óxidos de nitrógeno (NO_x) y óxidos de azufre (SO_x).

40 **[0026]** El método usado para preparar el material compuesto mencionado anteriormente, y el material compuesto que puede obtenerse con este método, forman un objetivo adicional de la invención. En su aceptación más general, el proceso comprende el método de poner en contacto metacaolín y TiO₂ o uno de sus precursores (por ejemplo, TiCl₄, Ti(OH)₄ o TiOSO₄, u otros precursores conocidos en la técnica anterior). Al comenzar directamente con TiO₂, este puede mezclarse directamente con el metacaolín usando métodos convencionales conocidos. Al comenzar con un precursor de TiO₂, este se añade preferentemente a una suspensión alcalina que contiene metacaolín, mantenida con agitación apropiada durante un periodo de tiempo entre 30 y 120 minutos aproximadamente; las condiciones de mezcla (pH, temperatura, etc.) se eligen de tal manera para obtener la hidrólisis del precursor de TiO₂; estas condiciones se conocen convencionalmente y en la parte experimental se proporcionan ejemplos de su aplicación; después se recupera el metacaolín de la suspensión usando técnicas que se conocen convencionalmente, tales como filtración y/o centrifugación, secado, por ejemplo, a 100 °C y después se someten a tratamiento térmico. Para obtener los mejores resultados fotocatalíticos posibles, el tratamiento térmico se debe realizar a una temperatura entre 300 °C y 700 °C, preferentemente entre 350 y 650 °C durante un periodo de tiempo entre 1 y 5 horas, preferentemente entre 2 y 3 horas; este tratamiento se aplica con ventaja también para los compuestos obtenidos directamente a partir de TiO₂.

55 **[0027]** A continuación se proporcionan ilustraciones no limitantes de algunos ejemplos relativos a la preparación, también ilustran características adicionales y ventajas de la invención.

Parte experimental

60 **1. Preparación del catalizador de la invención (TCMC)**

1.1 Sedimentación de una solución acuosa de TiCl₄

Reactivos

65

[0028] Las soluciones de reactivo que se usan para la sedimentación son las siguientes:

- **Sol 1:** TiCl_4 (10 ml de TiCl_4 / 100 ml de solución); 100 ml de TiCl_4 (cloruro de titanio (IV) (Fluka) $\geq 98,0\%$) llevados a un volumen de 1 litro de agua destilada.

- 5 - **Sol 2:** NH_4HCO_3 2 M; 158,1 g de NH_4HCO_3 (hidrogenocarbonato de amonio - Carlo Erba) disueltos en agua destilada y llevados a un volumen de 1 litro.

- Metacaolín MetaStar 501.

10 Síntesis del fotocatalizador

[0029] Para obtener 60 gramos de producto fotocatalítico (que contiene 50% de TiO_2 en peso) se suspenden 30 gramos de metacaolín en 750 ml de la solución básica **Sol 2** y se someten a agitación vigorosa. Se dejan gotear 420 ml de **Sol 1** durante un periodo de aproximadamente 60 minutos. El pH medido al final de la etapa de goteo es de aproximadamente 7 y, en estas condiciones, se completa la reacción de hidrólisis. Las aguas de reacción se separan por centrifugación (o filtración al vacío). Para eliminar las sales solubles se realizan 3-5 etapas de lavado, cada una en 1,5 litros de agua destilada a una temperatura de aproximadamente 80 °C. La separación de las aguas de lavado se obtiene mediante filtración al vacío o, preferentemente, por centrifugación usando una centrifugadora de gran volumen.

[0030] Los polvos húmedos que se obtienen de esa manera, se secan en un horno ventilado a 105 °C y, sucesivamente, se someten a disgregación forzada del polvo aglomerado, usando un homogeneizador giratorio de paletas.

[0031] Por último, se someten a tratamiento térmico por aire en un horno de mufla a una temperatura de 650 °C durante 2,5 horas, seguido de una acción de enfriamiento rápido colocando el material directamente en la secadora a temperatura ambiente. Se obtiene así un catalizador de TiO_2 sobre metacaolín, en el que la forma cristalográfica anatasa es superior al 90%.

30 1.2 Sedimentación de una solución acuosa de sulfato de titanilo (STMC01)

Reactivos

[0032] Las soluciones de reactivo que se usan para la sedimentación son las siguientes:

- **Sol 1:** TiOSO_4 (10 g de TiO_2 /100 ml de solución); 345 g de TiOSO_4 (oxisulfato de titanio (IV) hidratado Riedel de Haën $\text{TiO}_2 \geq 29\%$) disueltos en agua destilada y llevados a un volumen de 1 litro.

- **Sol 2:** NH_4HCO_3 2 M; 158,1 g de NH_4HCO_3 (hidrogenocarbonato de amonio - Carlo Erba) disueltos en agua destilada y llevados a un volumen de 1 litro.

- Metacaolín MetaStar 501.

Síntesis del fotocatalizador

[0033] Para obtener 60 gramos de producto fotocatalítico (que contiene 50% de TiO_2 en peso) se suspenden 30 gramos de metacaolín en 460 ml de la solución básica **Sol 2** y se someten a agitación vigorosa. Se dejan gotear 300 ml de la **Sol 1** (precursor de dióxido de titanio) durante un periodo de aproximadamente 60 minutos. El pH medido al final de la etapa de goteo es de aproximadamente 7 y, en estas condiciones, se completa la reacción de hidrólisis. Las aguas de reacción se separan por centrifugación (o filtración al vacío). Para eliminar las sales solubles, se realizan 2 etapas de lavado, cada una en 1,5 litros de agua destilada a una temperatura de aproximadamente 80 °C. La separación de las aguas de lavado se obtiene mediante filtración al vacío o, preferentemente, por centrifugación usando una centrifugadora de gran volumen.

[0034] Los polvos húmedos que se obtienen de esta manera, se secan en un horno ventilado a 105 °C y se someten sucesivamente a disgregación forzada del polvo aglomerado, usando un homogeneizador giratorio de paletas. El análisis cuantitativo de los sulfatos de los polvos obtenidos muestra la presencia de una cantidad de menos del 1% de SO_3 .

[0035] Por último, se someten a tratamiento térmico por aire en un horno de mufla a una temperatura de 650 °C durante 2,5 horas, seguido de una acción de enfriamiento rápido colocando el material directamente en la secadora a temperatura ambiente.

65 1.3 Sedimentación de una mezcla acuosa de sulfato de titanilo (STMC 02)

Reactivos

[0036] Las soluciones de reactivo que se usan para la sedimentación son las siguientes:

5 - **Sol 1:** TiOSO_4 (10 g de TiO_2 /100 ml de solución); 345 g de TiOSO_4 (oxisulfato de titanio (IV) hidratado Riedel de Haën $\text{TiO}_2 \geq 29\%$) disueltos en agua destilada y llevados a un volumen de 1 litro.

- **Sol 2:** NaOH (14 g/100 ml); 140,0 g de NaOH (gránulos de NaOH anhidro RPE Carlo Erba) disueltos en agua destilada y llevados a un volumen de 1 litro.

10 - Metacaolín MetaStar 501.

Síntesis del fotocatalizador

15 **[0037]** Para obtener 60 gramos de producto fotocatalítico (que contiene 50% de TiO_2 en peso) se suspenden 30 gramos de metacaolín en 300 ml de la solución básica **Sol 2** y se someten a agitación vigorosa. Se dejan gotear 300 ml de **Sol 1** (precursor de dióxido de titanio) durante un periodo de aproximadamente 60 minutos. El pH medido al final de la etapa de goteo es de aproximadamente 7 y, en estas condiciones, se completa la reacción de hidrólisis. Las aguas de reacción se separan por centrifugación (o filtración al vacío). Para eliminar las sales solubles, se llevan a cabo 2 etapas de lavado, cada una en 1,5 litros de agua destilada a una temperatura de aproximadamente 80 °C. 20 La separación de las aguas de lavado se obtiene mediante filtración al vacío o, preferentemente, a través de centrifugación usando una centrifugadora de gran volumen.

25 **[0038]** Los polvos húmedos obtenidos de esta manera se secan en un horno ventilado a 105 °C y se someten sucesivamente a disgregación forzada del polvo aglomerado, utilizando un homogeneizador giratorio de paletas.

[0039] El análisis cuantitativo de los sulfatos en los polvos obtenidos muestra la presencia de una cantidad de menos del 1% de SO_3 .

30 **[0040]** Por último, se someten a tratamiento térmico por aire en un horno de mufla a una temperatura de 650 °C durante 2,5 horas, seguido de una acción de enfriamiento rápido colocando el material directamente en la secadora a temperatura ambiente.

2. Preparación de aglutinantes de cemento fotocatalítico

35 **[0041]** Se produjo un conjunto de preparaciones para obtener productos fotocatalíticos con una relación de peso de TiO_2 /metacaolín de 20/80, 30/70 y 50/50.

40 **[0042]** Se realizó otro estudio sobre el producto TCMC que contiene el 50% de dióxido de titanio, sometiendo los polvos obtenidos, tras secarse a 100 °C, a tratamientos térmicos a 250, 350, 450, 550, 650 °C. Los aglutinantes de cemento fotocatalítico se prepararon en el laboratorio mezclando cemento Italcementi blanco, tipo 52,5, de su fábrica de cemento en Rezzato (Itabianco), con los polvos fotocatalíticos preparados. El producto obtenido por tratamiento térmico a 650 °C se usó en la producción de aglutinantes que contienen porcentajes de 0,1, 0,3, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,3 y 4,0% en peso de TiO_2 en cemento, mientras que los productos obtenidos a temperaturas de 100, 250, 350, 450 y 550 °C se usaron para producir cementos que contienen el 3,3% de TiO_2 . 45

[0043] Los catalizadores para la comparación también se prepararon a partir de una solución acuosa de TiCl_4 sobre soportes de alúmina y caolín, respectivamente.

3. Reducción de acuerdo con el porcentaje de TiO_2 en el cemento

50 **[0044]** Los cementos fotocatalíticos preparados previamente se usaron para producir muestras de argamasa (CEN, UNI EN 196-1), preparadas en moldes de forma circular (diámetro 80 mm y altura 10 mm), mezclando 450 g de cemento y TiO_2 sobre metacaolín, en una relación de 50/50% en peso, con tratamiento térmico a 650 °C, 1350 g de arena inerte, 225 g de agua. Después de curar durante 28 días en condiciones de temperatura y humedad controladas ($T=20$ °C, $HR.> 95\%$) las muestras se sometieron a ensayos de evaluación de cemento fotocatalítico, midiendo los niveles de reducción de NO (norma UNI 11247:2007). Los resultados obtenidos de acuerdo con el porcentaje de TiO_2 en el cemento, se muestran en la Tabla 1. 55

Tabla 1

TiO_2 (% en peso en el cemento)	reducción de NO a los 30 min (%)	reducción de NO a los 60 min (%)
0,1	17	29
0,3	29	48
0,5	28	54

TiO ₂ (% en peso en el cemento)	reducción de NO a los 30 min (%)	reducción de NO a los 60 min (%)
1,0	54	82
1,5	56	82
2,0	56	83
2,5	67	91
3,3	79	97
4,0	81	98

[0045] La tabla anterior demuestra que incrementando el porcentaje de TiO₂ en el cemento, con el mismo soporte, la reducción de NO a los 60 minutos alcanza niveles de más del 90% para un contenido de TiO₂ de aproximadamente el 2,5%. Por lo tanto, incluso con un contenido bajo de catalizador, se obtuvieron niveles de reducción de NO muy altos.

4. Reducción de acuerdo con el tratamiento térmico del material compuesto

[0046] En un segundo ensayo, el porcentaje de reducción de NO se midió sobre argamasa que contenía las diferentes muestras de catalizador de TiO₂ sobre metacaolín en una relación de 50/50% en peso, en el que el compuesto se sometió a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas, en un intervalo entre 100 y 650 °C. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2. La actividad fotocatalítica resultó como se consideraba para todas las muestras analizadas, con excelentes niveles para las muestras tratadas a temperaturas superiores a 350 °C.

Tabla 2

T °C	TiO ₂ (% en peso en el cemento)	Reducción de NO a los 30 min (%)	Reducción de NO a los 60 min (%)
100	3,3	27	45
250	3,3	35	58
350	3,3	68	89
450	3,3	67	88
550	3,3	73	92
650	3,3	79	97

[0047] Seleccionando la temperatura de 400 °C para el tratamiento del compuesto TiO₂/metacaolín (50%) , se produjo un conjunto de muestras de argamasa que contenían 0,5, 1,0, 2,0, 3,0 y 4,0% de TiO₂. Los resultados de los ensayos de reducción de NO se muestran en la Tabla 3 y confirman la alta actividad fotocatalítica de los compuestos.

Tabla 3

T °C	TiO ₂ (% en peso en el cemento)	Reducción de NO a los 30 min (%)	Reducción de NO a los 60 min (%)
400	0,5	33	54
400	1,0	39	63
400	2,0	66	89
400	3,0	68	90
400	4,0	74	93

5. Reducción de acuerdo con el tipo de soporte

[0048] En un ensayo posterior, se midió el porcentaje de reducción de NO en la argamasa obtenida a partir de las muestras que contenían 3,3% de TiO₂ en las que se aplicó TiO₂ sobre soportes con diferentes componentes minerales: metacaolín, caolín y alúmina. También se realizó un ensayo paralelo sobre argamasa que contenía una cantidad igual de TiO₂ no aplicado sobre un soporte, respectivamente, anatasa comercial TiO₂, con una alta actividad fotocatalítica (PC105), y TiO₂ preparado usando el método de catalizador que se muestra en las tablas anteriores, pero no aplicado sobre un soporte. Los resultados que mostrados en la Tabla 4 demuestran que sólo el producto de la invención sobre un soporte metacaolín fue capaz de proporcionar un mayor efecto fotocatalítico sobre el cemento

físico y mezclas de TiO₂. Las muestras de referencia que contenían TiO₂ sobre un soporte de caolín (TCKA01) o alúmina (TCAL01), demostraron menor actividad fotocatalítica. Esto muestra que la unión entre TiO₂ y el soporte no es ventajosa para la actividad fotocatalítica en sí misma, y sólo aquellos compuestos sobre un soporte de metacaolín mostraron una evidente mejora en comparación con los productos que no estaban sobre un soporte.

5

Tabla 4

Compuesto fotocatalítico	TiO ₂ (% en peso en el cemento)	Reducción de NO a los 30 min (%)	Reducción de NO a los 60 min (%)
TiO ₂ sobre metacaolín TCMC	3,3	79	97
TiO ₂ sobre caolín TCKA-01	3,3	35	63
TiO ₂ sobre alúmina TCAL-01	3,3	55	77
TiO ₂ PC 105 sin soporte	3,3	60	86
TiO ₂ metacaolín sin soporte	3,3	67	89

6. Análisis fotográfico

10 **[0049]** Se realizó un análisis de las imágenes SEM tomadas con un microscopio electrónico, de los diferentes compuestos usados en la Tabla 4. Las imágenes mostradas en las figuras 1 a 3 muestran diferencias considerables en la estructura física de los compuestos en estudio: en el caso de la alúmina, el TiO₂ forma cristales en las cavidades (microporosidades) de las escamas, en el caso del metacaolín, el TiO₂ recubre los granos del soporte externamente, la muestra de caolín presenta una estructura intermedia. Las figuras 4 y 5 muestran fotos tomadas con el microscopio TEM de un compuesto adicional TiO₂/metacaolín (50/50) de acuerdo con la presente invención. Estas fotos demuestran que el TiO₂ está presente en partículas aglomeradas en grupos micrométricos, y no pueden observarse polvos sueltos de TiO₂. Sin pretender imponer ninguna teoría, se considera que la modalidad de la adhesión de TiO₂ al soporte como se muestra en las figuras 1 a 5 contribuye a la mejora de la actividad fotocatalítica encontrada con metacaolín.

20

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de un material compuesto para la preparación de aglutinantes hidráulicos, productos premezclados secos, composiciones cementosas o productos cementosos con actividad fotocatalítica, comprendiendo dicho compuesto dióxido de titanio unido a un soporte de metacaolín mediante tratamiento térmico.
2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** dicho material compuesto comprende un 50% en peso de dióxido de titanio y un 50% en peso de metacaolín.
- 10 3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** comprende un 20% en peso de dióxido de titanio y un 80% en peso de metacaolín.
- 15 4. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** dicho material compuesto comprende un 30% en peso de dióxido de titanio y un 70% en peso de metacaolín.
- 5 5. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** en dicho material compuesto el dióxido de titanio predomina en la forma cristalográfica anatasa.
- 20 6. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, en el que el dióxido de titanio tiene una superficie específica BET entre 5 y 350 m²/g.
7. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha composición de cemento es una pasta.
- 25 8. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha composición de cemento es una argamasa.
9. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha composición de cemento es un hormigón.
- 30 10. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura entre 300 °C y 700 °C.
- 35 11. Uso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que dicho tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura entre 350 y 650 °C:
12. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 y 10, en el que dicho tratamiento térmico se lleva a cabo entre 1 y 5 horas.
- 40 13. Un aglutinante fotocatalítico, que comprende un compuesto de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, en una mezcla con un aglutinante hidráulico.
- 45 14. El aglutinante de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado por que** comprende entre el 0,1 y el 10% en peso de dióxido de titanio.
- 50 15. El aglutinante de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado por que** comprende entre el 0,1 y el 4% en peso de dióxido de titanio.
- 55 16. El aglutinante de acuerdo con la reivindicación 15, **caracterizado por que** comprende el 3,3% en peso de TiO₂.
17. El aglutinante de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 13 a 16, **caracterizado por que** el aglutinante hidráulico es un cemento o una cal.
- 60 18. Un producto premezclado seco, **caracterizado por que** comprende el aglutinante de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 13 a 17, agregados y aditivos de cemento.
- 65 19. Una composición cementosa que comprende un compuesto fotocatalítico de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores.
20. La composición de acuerdo con la reivindicación 19, **caracterizada por que** es una pasta, una argamasa o un hormigón.
21. Un método para la preparación de un material compuesto de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, que comprende la etapa de proporcionar un contacto recíproco entre metacaolín y dióxido de titanio o uno de sus precursores.
22. El método de acuerdo con la reivindicación 21, **caracterizado por que** el producto obtenido a partir de dicho contacto, se somete a un tratamiento térmico a una temperatura entre 300 °C y 700 °C, durante un periodo de tiempo entre 1 y 5 horas.

23. Un producto de cemento fotocatalítico obtenido a partir de una composición de cemento, de acuerdo con la reivindicación 19.

5 24. Un producto de acuerdo con la reivindicación 23, elegido entre elementos arquitectónicos, adoquines lisos, productos de afirmado de carreteras, techos de bóvedas túneles o garajes, adoquines redondos, bloques, ladrillos, fuentes, bancos para sentarse, y elementos monumentales.

10 25. Un método para la reducción de contaminantes presentes en el entorno, **caracterizado por** la exposición de dicho entorno, en presencia de luz y aire, a uno o más productos, de acuerdo con las reivindicaciones 23 y 24.

26. El método de acuerdo con la reivindicación 25, en el que dichos contaminantes se eligen entre policondensados aromáticos, aldehídos, hollín de concentración PM10, óxidos de nitrógeno (NO_x) y óxidos de azufre (SO_x).

15

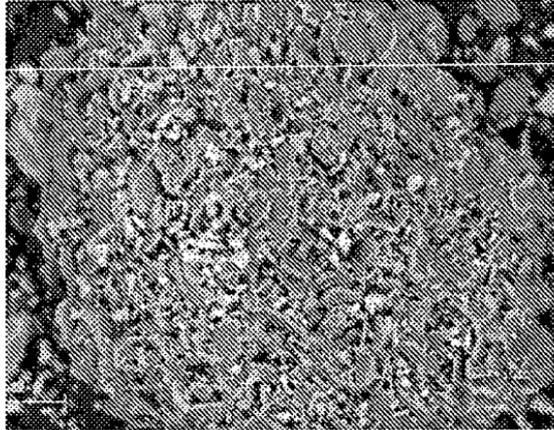


Figura 1

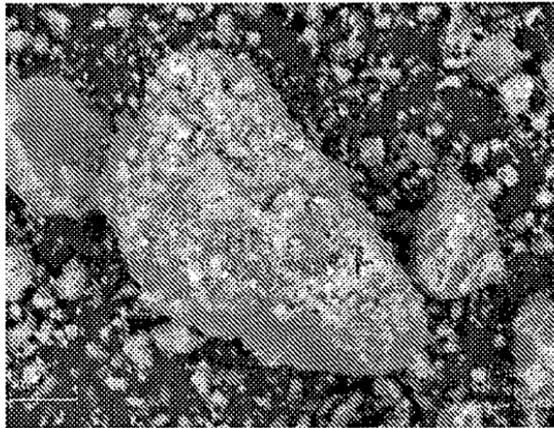


Figura 2



Figura 3

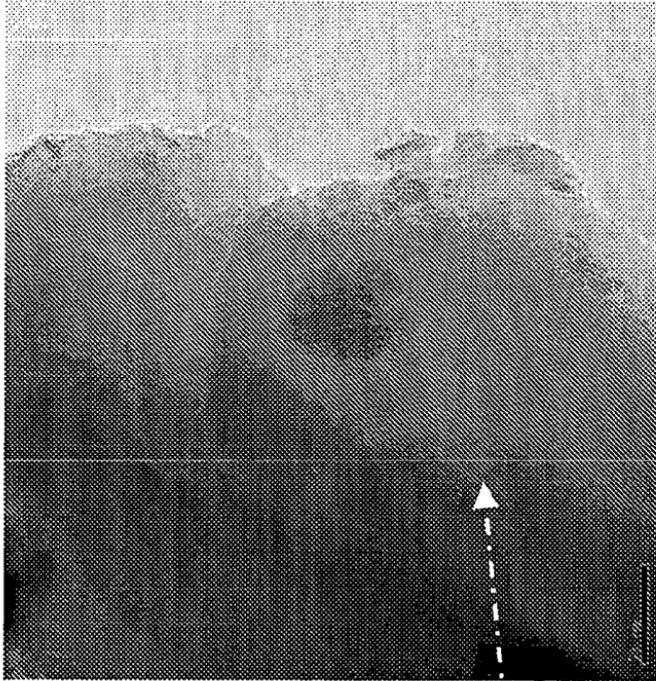


Figura 5

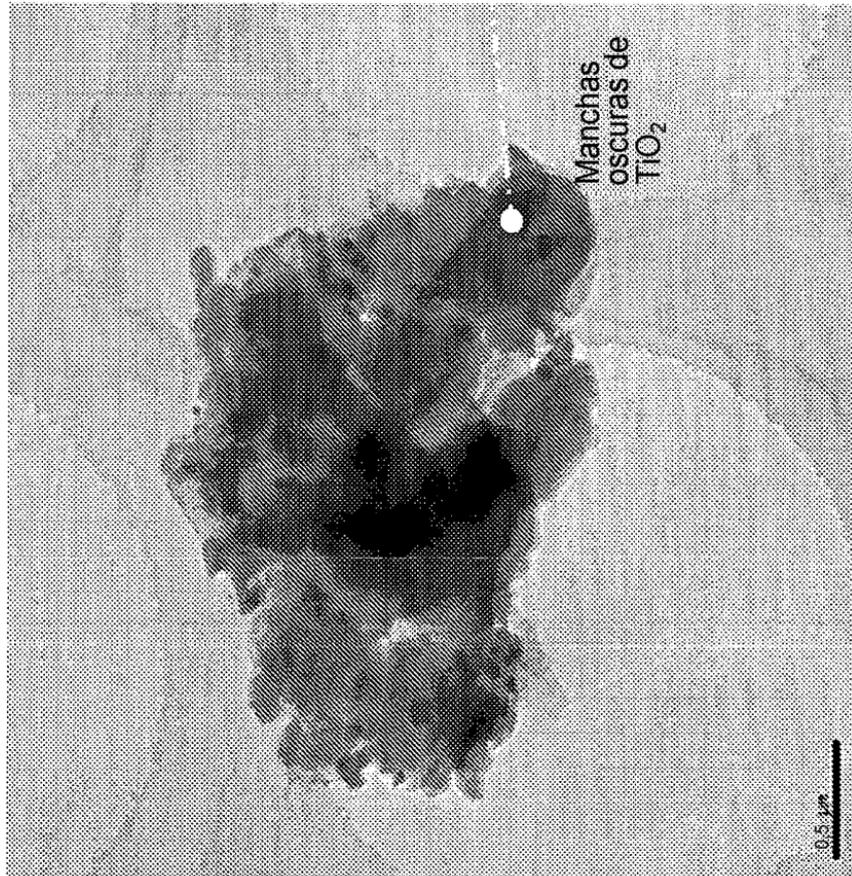


Figura 4