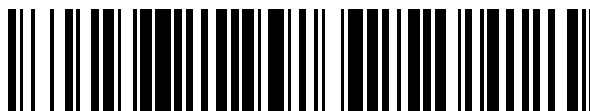


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 764**

51 Int. Cl.:
G01N 31/10 (2006.01)
G01N 33/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **10171772 .6**
96 Fecha de presentación: **03.08.2010**
97 Número de publicación de la solicitud: **2282203**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.02.2011**

54 Título: **Procedimiento de medición de la actividad fotocatalítica de materiales cementosos**

30 Prioridad:
04.08.2009 IT MI20091415

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.07.2012

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

72 Inventor/es:
Borzetti, Fabio;
Guerrini, Gian Luca;
Cassar, Luigi;
Campanella, Luigi y
Visco, Giovanni

74 Agente/Representante:
Pons Ariño, Ángel

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).

ES 2 384 764 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de medición de la actividad fotocatalítica de materiales cementosos

5 Campo de aplicación

La presente invención se refiere al campo de la fotocatálisis y, en particular, de la construcción de materiales que comprenden sustancias fotocatalizadoras.

10 Técnica anterior

Los fotocatalizadores son generalmente semiconductores que tienen una diferencia de energía entre la banda de conducción (CB) y la banda de valencia (VB), que puede superarse por medio de irradiación UV. El valor del intervalo de energía (E_g) entre las dos bandas depende de diversos factores, principalmente la naturaleza del semiconductor.

Cuando la superficie del fotocatalizador se ilumina, los fotones con una energía mayor que la del intervalo de energía (E_g) pueden ser absorbidos por los electrones que se encuentran en la banda de valencia del semiconductor. Los electrones fotoexcitados que tienen suficiente energía pueden ser estimulados por la banda de valencia con respecto a la banda de conducción con mayor energía. Con este mecanismo se crea un par electrón-agujero (e^-/h^+) que puede aprovecharse químicamente para activar, por ejemplo, reacciones redox, también a través de la formación de radicales de oxígeno (óxido y superóxido).

El dióxido de titanio (TiO_2) es un semiconductor, con un E_g igual a aproximadamente 3 eV. El TiO_2 se activa por radiación de luz incidente con una longitud de onda igual a aproximadamente 400 nm, que corresponde a un UV cercano. Más particularmente la forma de anatasa del TiO_2 tiene una diferencia de energía entre CB y VB de 3,23 eV, que corresponde a una longitud de onda de 384 nm; la forma de rutilo del TiO_2 tiene una diferencia de energía entre las dos bandas de 3,02 eV que corresponda a una longitud de onda de 411 nm.

Las propiedades que se han mencionado anteriormente del TiO_2 también se manifiestan cuando está presente, en la superficie o mezclado a granel, en productos cementosos: por lo tanto, estos productos se comportan como fotocatalizadores reales.

Los cementos con actividad fotocatalítica y que contienen TiO_2 se conocen desde hace tiempo y tienen numerosas aplicaciones, por ejemplo, en pavimentos de carreteras, en las paredes de los edificios, en las bóvedas de los túneles, etc. (véanse, por ejemplo, los documentos WO98/05601 y WO2004/074202). Gracias a la actividad fotocatalítica son capaces, en presencia de humedad y luz ambientales, de descomponerse a través del contacto con una amplia gama de contaminantes atmosféricos, incluyendo, por ejemplo, óxidos de nitrógeno.

Desde el punto de vista del control de calidad en la producción, y del control de los rendimientos de los productos in situ, es interesante poder medir el alcance de la actividad fotocatalítica de un material cementoso que contiene TiO_2 u otros fotocatalizadores. De hecho, la actividad puede variar, a veces de manera impredecible, en base a diversos factores que incluyen la concentración, el nivel de dispersión, la superficie específica, el nivel de limpieza de la superficie, etc.

Se han descrito algunos procedimientos para medir la actividad de los fotocatalizadores. En general se basan en el uso de indicadores apropiados que se descomponen por el fotocatalizador, en proporción a su actividad. Entre los indicadores es posible usar sustancias orgánicas coloreadas: la descomposición se refleja en una modificación del espectro de absorción del indicador, que puede estar relacionado con el alcance de la actividad fotocatalítica. Otros procedimientos proporcionan una cuantificación directa de la masa del indicador residual o de sus productos de descomposición. Algunos autores proponen el uso de haluros alcalinos que, tras una reacción de reducción catalizada por el fotocatalizador, producen una cantidad de iones de hidróxido y, por lo tanto, una variación del pH proporcional a la actividad fotocatalítica. También se han descrito sistemas que comprenden un detector apropiado que se coloca a una corta distancia de la superficie del fotocatalizador; el detector es capaz de detectar radicales libres generados por la fotooxidación de un indicador, cuya cantidad es proporcional a la actividad del fotocatalizador. Strini y col. (Applied Catalysis B, Vol. 61 (2005), 90-97) describen la medición de la actividad fotocatalítica analizando la composición de un gas que ha pasado un material cementoso que contiene fotocatalizadores.

Todos los procedimientos que se han mencionado anteriormente tienen limitaciones desde el punto de vista de su practicidad y, a menudo, son difíciles de realizar en artículos de fabricación ya in situ. Más particularmente, las reacciones que implican el uso de indicadores con frecuencia funcionan únicamente en solución o requieren la formación de películas apropiadas, lo que hace su uso imposible en estructuras ya formadas, por ejemplo, artículos cementosos de fabricación. Incluso cuando esto puede ser posible, la adición de indicadores al artículo de fabricación es un procedimiento inapropiado y puede provocar daños en la superficie del mismo. Los detectores para radicales requieren una tecnología sofisticada y costosa y el registro de estas especies de manera completa y reproducible es difícil. Además, todos los procedimientos que se han mencionado anteriormente proporcionan una indicación de potencia fotocatalítica relativa, es decir, determinada por la capacidad de descomposición de una determinada especie química o en la detección de elementos de descomposición específicos: no proporcionan una indicación absoluta de las propiedades fotocatalíticas, es decir, de la intensidad con la que actúa el mecanismo básico de fotoexcitación, en base a la fotocatalisis.

Por lo tanto, se nota la necesidad de procedimientos de medición de la actividad fotocatalítica que sean sensibles, fiables y económicos. Estos procedimientos deben poder aplicarse con facilidad a los artículos de fabricación que se van a muestrear, tanto durante la producción como durante su vida útil. También se requiere un procedimiento que permita una valoración absoluta de la actividad fotocatalítica. Estas necesidades se notan particularmente en el campo de los cementos fotocatalíticos y, más especialmente, en los que contienen dióxido de titanio, en los que se aplican ampliamente fotocatalizadores en este sector. Finalmente, existe la necesidad de procedimientos que sean particularmente adecuados (en cuanto a estabilidad y sensibilidad) para los productos cementosos, que a menudo se caracterizan por una tasa relativamente baja de TiO_2 en el estado dispersado en la masa entera del producto o estratificado sobre su superficie.

Resumen de la invención

El objeto de la presente invención es un procedimiento de medición de la actividad fotocatalítica de materiales cementosos que contienen fotocatalizadores, que comprende la medición de la fuerza electromotriz generada entre dos electrodos situados en contacto respectivamente con un área iluminada y un área oscura de dicho material. El procedimiento es preciso, fácil de aplicar y capaz de detectar y distinguir niveles de actividad fotocatalítica que se generan habitualmente por los cementos que contienen fotocatalizadores.

Descripción de los dibujos

Figura 1: Medición de la EMF frente al tiempo para el espécimen de cemento 1 que contienen fotocatalizador (TiO_2 al 5%) sometido a un ciclo UV/oscuridad.

Figura 2: Medición de la EMF frente al tiempo para el espécimen de cemento 1B que no contiene fotocatalizador sometido a un ciclo UV/oscuridad.

Figura 3: Medición de la EMF frente al tiempo de día para el espécimen que contiene fotocatalizador (TiO_2 al 5%) sometido al ciclo de luz ambiental.

Descripción detallada

La presente invención se basa en el hallazgo de que, entre dos electrodos situados respectivamente en un área iluminada y un área oscura de un material cementoso que contiene un fotocatalizador, se establece una fuerza electromotriz (EMF) de intensidad proporcionar al movimiento de los electrones del fotocatalizador entre la banda de valencia y la de conducción. Este flujo, en el que independientemente de la reacción de descomposición de los materiales específicos, proporciona una indicación no relativa de las propiedades fotocatalíticas del material en cuestión.

El procedimiento en cuestión es adecuado para medir la actividad de cualquier material que contenga un fotocatalizador. El término "fotocatalizador" usado en esta solicitud no debe entenderse limitado a fotocatalizadores individuales sino que incluye también las combinaciones de dos o más compuestos con actividad fotocatalítica. El procedimiento se aplica preferiblemente a materiales que comprenden el fotocatalizador dióxido de titanio (TiO_2); el TiO_2 , o al menos parte del mismo, está presente preferiblemente en forma de anatasa cristalina.

El procedimiento de acuerdo con la invención permite la detección del nivel de actividad del fotocatalizador, ya sea disperso a granel en el material, estratificado sobre la superficie o presente en cualquier otra forma. El procedimiento

ha demostrado ser particularmente preciso y sensible, más particularmente en la medición de la actividad de materiales que contienen concentraciones de TiO_2 en peso comprendidas entre el 0,5% y el 10%, como es normalmente el caso de los cementos fotocatalíticos.

- 5 El material cementoso al que se le puede aplicar el presente procedimiento puede ser sin limitación un material que comprende al menos un aglutinante hidráulico y al menos un fotocatalizador; es preferiblemente un mortero, un hormigón, un yeso, un recubrimiento cementoso o una pintura de cemento. El material cementoso se muestrea en el estado consolidado y seco. Típicamente está en forma de un artículo de fabricación, por ejemplo, un pavimento o un elemento del mismo (por ejemplo, una baldosa), una pared o un elemento de la misma (por ejemplo, un ladrillo), una
10 bóveda de un túnel o un elemento de la misma, una muestra, un espécimen tomado de un artículo de fabricación in situ, etc. En una realización particular el artículo de fabricación es de gran tamaño (un elemento arquitectónico).

- La actividad del fotocatalizador puede medirse mediante la conexión a cada uno de otros dos electrodos adecuados situados respectivamente en un área iluminada y en un área oscura del material que se va a muestrear. La EMF
15 generada puede medirse por medio de un multímetro u otro sistema similar a lo largo de la trayectoria de conexión entre los dos electrodos. En el presente procedimiento no hay necesidad de aplicar eléctrica al espécimen muestreado; por lo tanto, el consumo de energía se limita a la activación de la lámpara y del medidor de la EMF.

- Los electrodos se componen preferiblemente de un material eléctricamente conductor (grafito, aluminio, cobre, etc.).
20 Pueden integrarse de forma estable en el material que se va a muestrear o pueden colocarse en contacto extemporáneo con éste en el momento de la medición: este contacto puede formarse por medio del uso de electrodos con collar o hacerse de cualquier otro modo para garantizar un contacto estable y eléctricamente conductor entre el electrodo y la superficie o la masa entera del espécimen que se va a muestrear. Los electrodos pueden colocarse en la superficie sobre la misma cara o en caras opuestas del espécimen en cuestión. La distancia
25 entre los electrodos puede variar en gran medida; a modo de ejemplo no limitante, los valores útiles de distancia para obtener los valores de la EMF que pueden registrarse con instrumentos convencionales son los comprendidos dentro del intervalo entre 1 y 10 mm, por ejemplo, 6 mm.

- Una parte fundamental del procedimiento es la diferenciación de condiciones de iluminación entre las dos áreas que
30 contienen los electrodos: de hecho, la fotocatalisis tiene lugar, en un grado significativo, sólo en presencia de luz. Por lo tanto, es necesaria una diferenciación adecuada de la intensidad de la luz entre las dos áreas para suministrar una EMF que pueda detectarse y para permitir la medición. La fuente de iluminación comprende la longitud de onda correspondiente al intervalo de energía (E_g) del catalizador en cuestión. Además, también puede ser la ambiental (solar), sin embargo, es preferible iluminar el espécimen con una fuente de energía constante y controlada: para los
35 materiales que contienen TiO_2 , está comprendido preferiblemente entre 350 nm y 400 nm; más preferiblemente, en el caso de materiales que contienen TiO_2 en forma de anatasa, es igual a 384 nm. El oscurecimiento de la otra porción de espécimen puede realizarse mediante cualquier procedimiento. Preferiblemente, el oscurecimiento es completo, sin embargo, el procedimiento puede proporcionar una indicación significativa de la actividad fotocatalítica también en condiciones de oscuridad parcial, a condición de que se mantenga un diferencial significativo de
40 intensidad luminosa a la longitud de onda deseada entre las dos superficies implicadas.

- La iluminación/oscurecimiento en condiciones controladas se realiza fácilmente en condiciones de laboratorio colocando el área del espécimen a iluminar bajo una lámpara con la longitud de onda apropiada, y el espécimen a oscurecer en una habitación cerrada y sin iluminación. Si el espécimen a analizar está ya en su lugar, será posible,
45 por ejemplo, tomar una porción del mismo y someterla a investigación en el laboratorio de las maneras que se han descrito anteriormente. Como alternativa, será posible realizar las mediciones directamente en el campo, es decir, en el artículo de fabricación in situ, por ejemplo, estableciendo en las dos áreas deseadas unas cúpulas adecuadas no transparentes a la luz, u otras formas funcionalmente similares: la primera de las mismas se proporciona con iluminación en la longitud de onda deseada y la otra está sin iluminación. Las cúpulas están integradas/pueden
50 integrarse con el electrodo relativo y se conectan/pueden conectarse entre sí por medio de un material conductor conectado a un multímetro u otro sistema para la medición de la EMF. Para el área que se va a oscurecer, la solución de cúpula puede reemplazarse por la adición de cualquier otro cuerpo sólido no transparente a la luz.

- El procedimiento de medición comprende, preferiblemente, una fase antecedente de acondicionamiento en la que
55 ambas áreas del artículo de fabricación implicadas en la medición se mantienen en condiciones idénticas de oscuridad, generalmente durante un periodo de tiempo comprendido entre 2 y 24 horas. Posteriormente, una de las dos áreas se ilumina, manteniendo la otra en condiciones invariables de oscuridad. La iluminación se prolonga durante un periodo de tiempo establecido, por ejemplo, aproximadamente 60 minutos, hasta la estabilización de la señal, y después se realiza la lectura final de la EMF.

El presente procedimiento puede usarse de diversas maneras. Por ejemplo, puede aprovecharse para continuar en una base continua la tendencia de la actividad fotocatalítica durante un intervalo de tiempo establecido (un día, una semana, un mes, etc.). De otro modo, es posible valorar las variaciones de eficacia del artículo de fabricación mediante la medición extemporánea de la actividad en un momento preestablecido del día (o de la semana, mes, etc.) y repetir esta medición durante todos los días (o semanas, meses, etc.) hasta que se cubra el lapso de tiempo deseado. En todos estos casos puede ser suficiente usar como referencia la actividad del espécimen como resultado de la primera medición y supervisar con el tiempo si y cuándo se reduce, o en cualquier caso se modifica, la actividad.

10 Pueden obtenerse valoraciones cuantitativas más precisas realizando mediciones en paralelo sobre artículos de fabricación idénticos a los muestreados aún sin fotocatalizador; este procedimiento permite restar, de la señal detectada, el ruido de fondo posible generado por los campos eléctricos presentes en el material muestreado, obteniendo de esta manera una indicación más precisa de la única contribución a causa del fotocatalizador.

15 Para nuevos materiales (entendiendo "nuevo" como materiales que están recién producidos o en cualquier caso apropiadamente conservados y no sometidos a desgaste y/o contaminación), la medición de la actividad fotocatalítica es útil con fines de control de calidad del producto terminado. El procedimiento también puede usarse como un medio de control en la investigación y desarrollo de nuevos productos fotocatalíticos, para los que se van a obtener ciertos niveles diana de actividad fotocatalítica.

20 En el caso de la titulación de la actividad del fotocatalizador tal cual se ha determinado previamente, el procedimiento de acuerdo con la invención puede usarse para medir la concentración de fotocatalizador presente en el espécimen analizado: en este caso, será posible trazar la concentración del espécimen por medio de curvas de calibración apropiadas. Naturalmente, esta medición es significativa en especímenes nuevos o en todo caso
25 especímenes conservados adecuadamente, para los que pueden excluirse las variaciones de la actividad fotocatalítica debido al desgaste. Para los materiales usados ("usados" entendiéndose que se refiere a materiales de construcción que no son nuevos y/o se han conservado en las condiciones inadecuadas y/o se han sometido a desgaste y/o contaminación, tales como el caso de los artículos de fabricación puestos in situ durante un cierto tiempo), la medición proporciona una indicación del posible descenso u otro cambio de la actividad fotocatalítica y,
30 por lo tanto, de la posible necesidad de restaurar el elemento fotocatalítico implicado. La restauración puede tener lugar mediante una simple limpieza de la superficie, el tratamiento de la superficie con materiales fluidos adecuados (pinturas, empastado, morteros, etc.) que contienen el fotocatalizador, o un reemplazo total del propio elemento por uno nuevo. La medición de la actividad de nuevos artículos de fabricación o los ya puestos in situ es de principal interés: de hecho, ésta permite detectar una posible pérdida de eficiencia del artículo de fabricación y, por lo tanto,
35 una acumulación ambiental potencial de contaminantes no descompuestos.

A continuación, la invención se ilustra por medio de los siguientes ejemplos, que no tienen una función de limitación.

Parte experimental

40 *PREPARACIÓN DE LOS ESPECÍMENES*

Se preparó un espécimen (Nº 1) de forma circular (9 cm de diámetro, 6 mm de espesor) usando el cemento TX Aria (Italcementi) que contenía TiO_2 al 5%. Se preparó un espécimen de forma idéntica (1B) como referencia usando un
45 cemento Italbianco (Italcementi), sin TiO_2 . Ambos especímenes se hicieron en base a mezclas de agua/cemento equivalentes a 0,5, maduradas durante 28 días. Antes de su uso, todas las muestras se lijaron con papel de lija fino.

Procedimiento de medición

50 Se colocaron dos electrodos de material conductor (grafito) en contacto con dos áreas diferentes del espécimen que se iba a muestrear. Se instaló una fibra óptica, situada a 15 cm de la superficie del cemento, para transmitir desde una lámpara UV la luz necesaria para la activación del cemento fotocatalítico.

Antes del análisis, el espécimen se mantiene completamente en la oscuridad y, después de un tiempo prefijado el
55 área predeterminada de la superficie del cemento se irradia con luz UV. En el momento de la irradiación se crea una tensión eléctrica entre el área iluminada y la que permanece en la oscuridad. El valor de la EMF con el tiempo, medido por medio de un multímetro digital de laboratorio y registrado por medio de un registrador de datos con el ordenador, se prolonga hasta la estabilización de la señal. En este punto se toma el dato de referencia y se interrumpe la irradiación. Este procedimiento se repitió para tanto el espécimen 1 como el espécimen 1B.

Resultados

Las figuras 1 y 2 muestran dos gráficas obtenidas aplicando la metodología que se ha descrito previamente para los especímenes 1 y 1B. En el caso del espécimen 1, la irradiación provoca un aumento en la fuerza electromotriz que en un corto periodo de tiempo se estabiliza a 194 mV. En el caso del espécimen no fotocatalítico, por el contrario la EMF se estabiliza en el valor basal de 27 mV. Ha de apreciarse que el espécimen que contiene un fotocatalizador al 5% genera una EMF claramente superior.

Con el fin de determinar la sensibilidad/repetibilidad del procedimiento, los especímenes se sometieron 5 veces al mismo procedimiento de irradiación. Los resultados obtenidos, todos contenidos dentro de un intervalo máximo del $\pm 3\%$ en relación con el valor inicial, confirmaron la sensibilidad y la reproducibilidad del procedimiento con respecto a los especímenes muestreados.

La figura 3 muestra el uso del procedimiento en el control continuo de la actividad fotocatalítica de un artículo de fabricación puesto in situ, expuesto al ciclo ambiental de luz/oscuridad. Los dos electrodos de medición se aplicaron respectivamente a un área expuesta a una iluminación ambiental y a otra área cubierta correctamente con un material aislante de luz. La tendencia de la actividad fotocatalítica durante el periodo examinado (6.30 p.m.-10.30 a.m.) corresponde a la esperada en función del ciclo de luz/oscuridad al que se sometió al espécimen: es decir, la actividad disminuye durante las horas del atardecer, alcanzando un mínimo durante la noche, y después recuperándose notablemente al comienzo de la mañana. Este elemento de datos muestra la capacidad del presente procedimiento para proporcionar una señal de EMF proporcionar a la intensidad de actividad fotocatalítica ejercida por el material que se va a examinar.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de medición de la actividad fotocatalítica de un material cementoso que contiene fotocatalizadores, que comprende medir la fuerza electromotriz generada entre dos electrodos colocados en
5 contacto respectivamente con un área iluminada y un área oscura de dicho material.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el fotocatalizador comprende dióxido de titanio, presente al menos parcialmente en forma de anatasa.
- 10 3. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que el fotocatalizador se dispersa a granel en el material o se estratifica sobre su superficie.
4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el fotocatalizador está presente, a granel en el material o en una fase estratificada sobre su superficie, en una concentración en peso
15 comprendida entre el 0,5% y el 10%.
5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el material cementoso es un mortero, un hormigón, un yeso, un recubrimiento cementoso o una pintura cementosa.
- 20 6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el material cementoso es un artículo de fabricación, por ejemplo, un pavimento o un elemento del mismo, una pared o un elemento de la misma, una bóveda de un túnel o un elemento de la misma, una muestra o un espécimen tomado de un artículo de fabricación in situ.
- 25 7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que la fuerza electromotriz se mide por medio de un multímetro conectado a los dos electrodos.
8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que el fotocatalizador es dióxido de titanio y el área iluminada se irradia con una longitud de onda comprendida entre 350 nm y 400 nm.
30
9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, realizado en continuo durante un periodo de tiempo determinado.
10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, realizado a través de varias
35 observaciones repetidas.
11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que la fuerza electromotriz de una muestra sin fotocatalizador equivalente a la muestreada se deduce a partir de la fuerza electromotriz medida.
40
12. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en el que el nivel medido de actividad fotocatalítica se usa para controlar la calidad de los materiales cementosos recién producidos.
13. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en el que el nivel medido
45 de actividad fotocatalítica se usa para controlar la calidad de los materiales cementosos ya in situ y sometidos a desgaste.
14. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en el que el nivel medido
50 de actividad fotocatalítica se usa como indicador para seleccionar/cribar/investigar nuevos materiales cementosos que tienen un nivel predeterminado de actividad fotocatalítica.

Figura 1

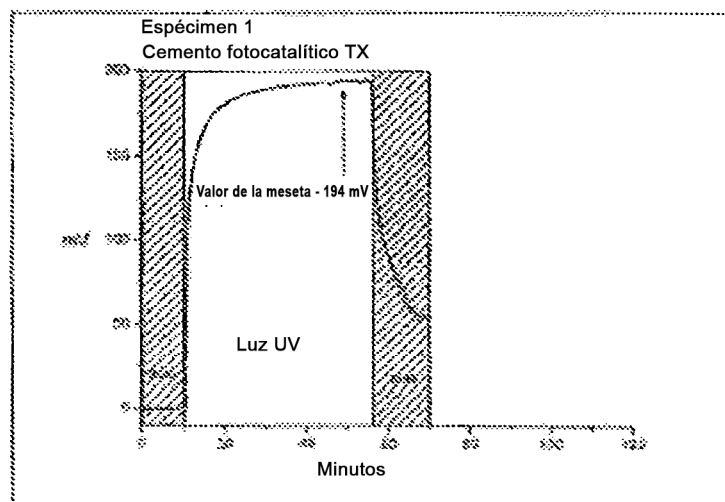


Figura 2

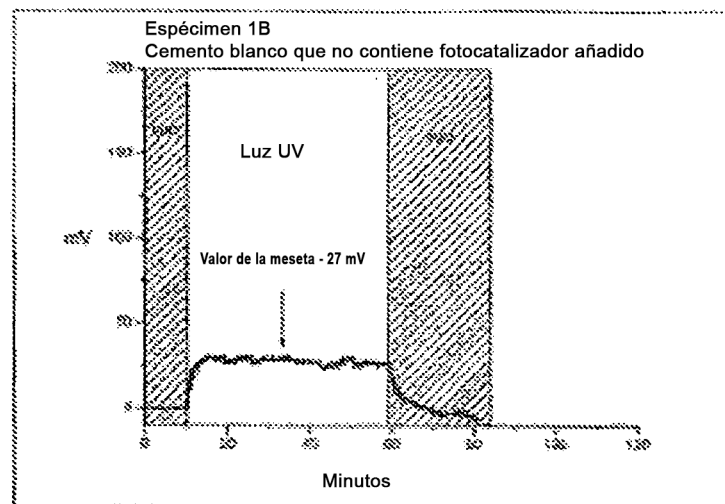


Figura 3

