

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 685**

51 Int. Cl.:
C04B 20/10 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
B01J 23/745 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
C09D 5/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08718374 .5**
96 Fecha de presentación: **31.03.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2134662**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.12.2009**

54 Título: **Uso de partículas recubiertas con un recubrimiento fotocatalítico para la descomposición de contaminantes del aire**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.08.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.08.2012

73 Titular/es:
ROCKWOOD ITALIA SPA
VIA REISS ROMOLI 44/12
10148 TORINO, IT

72 Inventor/es:
MENINI, Claudia y
SERGI, Marino

74 Agente/Representante:
Mir Plaja, Mireia

ES 2 386 685 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

Uso de partículas recubiertas con un recubrimiento fotocatalítico para la descomposición de contaminantes del aire

5 **Campo de la Invención**

La invención se refiere al uso de partículas de óxido de hierro recubiertas con dióxido de titanio, y en particular a su uso para descomponer fotocatalíticamente contaminantes del aire.

10 **Antecedentes de la Invención**

En los últimos años la contaminación del aire, del agua y de la tierra ha llegado a ser un problema clave especialmente en zonas urbanas. Los contaminantes del aire son principalmente emitidos al medio ambiente por procesos de producción tales como actividades industriales o procesos de combustión tales como la calefacción, la generación de energía eléctrica y los vehículos automóviles. Estos contaminantes pueden contribuir a la generación de problemas de calidad del aire urbano, como es por ejemplo el caso de esmog fotoquímico, y pueden asimismo afectar negativamente a la salud de los humanos y a la salud de otros seres vivos.

Dos de las principales sustancias contaminantes del medio ambiente incluyen a los óxidos de nitrógeno (NO_x) y a los compuestos orgánicos volátiles (VOCs). En particular, estos compuestos son peligrosos puesto que inician la formación de sustancias contaminantes secundarias. Los NO_x y los VOCs reciben también el nombre de precursores de ozono puesto que la mayor parte de la formación de ozono troposférico se produce cuando los NO_x y los VOCs reaccionan en la atmósfera en presencia de luz solar y monóxido de carbono. Además, la reacción de los NO_x y los VOCs en presencia de luz solar ocasiona esmog fotoquímico que contiene, *inter alia*, nitrato de peroxiacetilo (PAN), que es una forma importante de contaminación del aire, especialmente en verano. Los niños, las personas con enfermedades pulmonares tales como el asma y las personas que trabajan o hacen ejercicio al aire libre son susceptibles de sufrir los efectos negativos del esmog fotoquímico, tales como el daños del tejido pulmonar y la reducción de la función pulmonar.

Se han propuesto varias soluciones para reducir la concentración de sustancias contaminantes del aire en el medio ambiente.

La WO 02/38272 da a conocer una película de recubrimiento fotocatalítico que tiene propiedades oxidantes en el tolueno y es adecuada para la desodorización de ambientes de interiores y la purificación de corrientes gaseosas contaminadas por VOCs.

Se describe en la WO 2006/000565 un material de construcción con actividad fotocatalítica para con contaminantes del aire tales como NO_x, en donde la actividad fotocatalítica se deriva de la presencia de nanopartículas de TiO₂ mezcladas físicamente con cemento.

Se describe en la US 6136186 un reactor fotocatalítico para la oxidación de contaminantes orgánicos de gases o del agua, en donde el fotocatalizador es una superficie o capa porosa de TiO₂ o de un óxido TiO₂ binario, eventualmente dopado con otro catalizador metálico, formada sobre una superficie porosa.

La WO 2006/008434 describe un recubrimiento de dióxido de titanio que tiene propiedades de degradación de los VOCs, así como propiedades de autolimpieza y antimicrobianas.

La EP1559753 se refiere a una pintura fotocatalítica de silicato potásico que contiene TiO₂ en forma de anatasa. La pintura está destinada a ser usada en edificios residenciales y públicos para impartir propiedades anticontaminantes y de autolimpieza.

La JP 2004 161978 A describe pinturas que son capaces de desempeñar una función fotocatalítica suficientemente para la descomposición de materiales orgánicos. Estas pinturas comprenden fotocatalizador de óxido de titanio aplicado como recubrimiento a la superficie de partículas de pigmento.

La EP 0 666 107 A2 describe un fotocatalizador de óxido de titanio que tiene una excelente propiedad fotocatalítica y comprende partículas de óxido de titanio que tienen parte o la totalidad de un compuesto de hierro contenido en las mismas y soportado sobre las mismas.

Sigue habiendo necesidad de materiales con una mejorada capacidad para descomponer sustancias contaminantes tales como óxidos de nitrógeno (NO_x) y compuestos orgánicos volátiles (VOCs) en el medio ambiente.

Breve Exposición de la Invención

Es un objeto de la presente invención el de aportar un material fotocatalíticamente activo para descomponer eficazmente contaminantes del aire. La presente invención está dirigida al uso de un material adecuado para descomponer fotocatalíticamente contaminantes del aire seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de óxidos de nitrógeno (NO_x). Aun otro objeto de la presente invención es el uso de tales materiales en materiales de construcción para descomponer contaminantes del aire seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de NO_x . Aun otro objeto de la presente invención es el uso de tales materiales en pintura para descomponer contaminantes del aire seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de NO_x .

Un objeto adicional de la presente invención es el uso de un material adecuado para reducir la fotocorrosión durante la descomposición fotocatalítica de contaminantes del aire seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de óxidos de nitrógeno (NO_x).

Además, la invención está dirigida al uso de partículas de óxido de hierro que están al menos parcialmente recubiertas con dióxido de titanio para descomponer fotocatalíticamente NO con una reducida producción de NO_2 .

Además, la invención está dirigida al uso de partículas de óxido de hierro que están al menos parcialmente recubiertas con dióxido de titanio para la descomposición fotocatalítica de contaminantes del aire seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de óxidos de nitrógeno (NO_x).

Además, la invención está dirigida al uso de partículas de óxido de hierro que están al menos parcialmente recubiertas con dióxido de titanio para descomponer fotocatalíticamente NO bajo luz UV y/o visible.

Estos y otros objetos de la presente invención pueden ser resueltos mediante el uso que se describe en las reivindicaciones. Realizaciones preferidas se derivan de una combinación de las características de las reivindicaciones dependientes con las de las reivindicaciones independientes.

Descripción de las Figuras

La Fig. 1 muestra un esquema de una instalación experimental (10) que es adecuada para la realización de ensayos de conversión de nitrógeno. La muestra (40) se pone dentro de una célula de 3,6 l (50) a través de la cual se pasa a razón de un caudal de 1,5 l/min. el gas de ensayo obtenido de una botella de gas (20). La muestra es iluminada a través de una tapa de vidrio (60) por la fuente luminosa seleccionada (30) montada encima de la célula (50). La concentración de NO en el gas de salida es analizada continuamente usando un cromatógrafo de gases (70).

La Fig. 2 muestra la conversión de NO, NO_2 , NO_x y O_3 referida al tiempo de irradiación para la muestra a del Ejemplo 1, que es un bloque de hormigón que contiene un 6% de óxido de hierro fotocatalítico y cemento estándar.

La Fig. 3 y la Fig. 4 muestran la conversión fotocatalítica de NO y NO_2 , respectivamente, medida antes del envejecimiento, tras 96 h y tras 192 h para las 4 muestras que se describen en el ejemplo 3. La muestra 1 es un cemento fotocatalítico que no contiene pigmento; la muestra 2 es un cemento fotocatalítico que contiene amarillo de óxido de hierro estándar (un 3,8% en peso sobre la base del peso total de cemento); la muestra 3 es un cemento estándar que contiene óxido de hierro fotocatalítico 1 (un 45% en peso de TiO_2 sobre la base del peso total de pigmento) en una cantidad de un 6,8% en peso sobre la base del peso total de cemento; y la muestra 4 es un cemento estándar que contiene óxido de hierro fotocatalítico 2 (un 45% en peso de TiO_2 sobre la base del peso total de pigmento) en una cantidad de un 6,8% en peso sobre la base del peso total de cemento.

La Fig. 5 y la Fig. 6 muestran la conversión de NO y NO_2 , NO_x y O_3 referida al tiempo de irradiación UV para la muestra 2 y la muestra 3 del Ejemplo 2, respectivamente. La muestra 2 es un bloque coloreado hecho con cemento fotocatalítico y óxido de hierro estándar y la muestra 3 es un bloque coloreado hecho con pigmento fotocatalítico y cemento estándar.

La Fig. 7 muestra los datos de fotodisolución de Fe(II) para tres distintas muestras del Ejemplo 3. El gráfico muestra la concentración de Fe(II) en el extracto en agua obtenido de muestras de hormigón expuestas al NO y a la luz UV por espacio de distintos periodos de tiempo como se describe en el ejemplo 3. La muestra a es Ferroxide 48 (al 3% en peso) en cemento; la muestra b es un óxido de hierro fotocatalítico (TiO_2 al 21% en peso sobre la base del peso total de pigmento) en una cantidad de un 5% en peso sobre la base del peso total de cemento; y la muestra c es Ferroxide 48 (al 3%) en cemento fotocatalítico.

La Fig. 8 y la Fig. 9 ilustran la conversión y la conversión media, respectivamente, de VOCs bajo luz UV para cuatro muestras distintas del Ejemplo 4. La Fig. 8 muestra la conversión de VOCs bajo luz UV como se describe en el ejemplo 4. La muestra a es un cemento fotocatalítico que no contiene pigmento; la muestra b es un cemento fotocatalítico que contiene amarillo de óxido de hierro estándar (un 3,8% en peso sobre la base del peso total de cemento); la muestra c es un cemento estándar que contiene amarillo de óxido de hierro fotocatalítico A (TiO_2 al 45% en peso sobre la base del

peso total de pigmento) en una cantidad de un 6,8% en peso sobre la base del peso total de cemento; y la muestra **d** es un cemento estándar que contiene amarillo de óxido de hierro fotocatalítico B (TiO₂ al 45% en peso sobre la base del peso total de pigmento) en una cantidad de un 6,8% en peso sobre la base del peso total de cemento. La Fig. 9 muestra la conversión total de una mezcla de benceno, etilbenceno, tolueno y o-estireno bajo luz UV como se describe en el ejemplo 4. La muestra **a** es un cemento fotocatalítico que no contiene pigmento; la muestra **b** es un cemento fotocatalítico que contiene amarillo de óxido de hierro estándar (al 3,8% en peso sobre la base del peso total de cemento); la muestra **c** es un cemento estándar que contiene amarillo de óxido de hierro fotocatalítico A (TiO₂ al 45% en peso sobre la base del peso total de pigmento) en una cantidad de un 6,8% en peso sobre la base del peso total de cemento; y la muestra **d** es un cemento estándar que contiene amarillo de óxido de hierro fotocatalítico B (TiO₂ al 45% en peso sobre la base del peso total de pigmento) en una cantidad de un 6,8% en peso sobre la base del peso total de cemento.

La Fig. 10 muestra la conversión de NO, NO₂, NO_x y O₃ referida al tiempo de irradiación para una pintura de silicato coloreada con un 5% de un óxido de hierro fotocatalítico (23% en peso de TiO₂ sobre la base del peso total de pigmento) como se describe en el Ejemplo 6.

Descripción Detallada de la Invención

Sorprendentemente se ha descubierto que un tipo específico de material fotocatalítico, o sea las partículas de óxido de hierro recubiertas con dióxido de titanio, es especialmente adecuado para una altamente eficaz descomposición fotocatalítica de contaminantes del aire, y específicamente de NO_x.

El uso de partículas de óxido de hierro recubiertas con dióxido de titanio para descomponer fotocatalíticamente NO_x es altamente ventajoso, puesto que permite dotar a los pigmentos que se usan convencionalmente para aplicaciones de coloración de propiedades fotocatalíticas, p. ej. para la coloración de materiales de construcción, en el campo de las pinturas y de los recubrimientos o en la industria de fabricación de papel.

Además se ha observado que en el caso de los fotocatalizadores que se usan convencionalmente y que se basan solamente en dióxido de titanio la actividad fotocatalítica se degrada a lo largo del tiempo. Con el uso de partículas de hierro recubiertas con dióxido de titanio, el dióxido de titanio fotocatalítico así como el pigmento son significativamente más estables bajo radiación UV y visible, permitiendo que se alcance un prolongado tiempo de vida del pigmento y del fotocatalizador. Asimismo, con el uso de partículas de óxido de hierro recubiertas con dióxido de titanio como fotocatalizadores para degradar NO_x puede usarse un más amplio espectro de radiación, que va desde la luz UV hasta la luz visible. Se cree que esto es debido a un efecto sinérgico entre el óxido de hierro y el dióxido de titanio.

Asimismo, con el uso de partículas de óxido de hierro recubiertas con dióxido de titanio como fotocatalizadores para degradar NO_x se ve significativamente reducida la producción de NO₂ que se da regularmente durante la degradación de NO. Se ha medido y se ha observado que se ve limitada con estos materiales fotocatalíticos la producción de ozono que puede darse durante una irradiación con luz UV y con luz visible en presencia de NO_x.

En una realización de la presente invención están al menos parcialmente recubiertas con dióxido de titanio las partículas de óxido de hierro que se usan para descomponer fotocatalíticamente contaminantes del aire seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de óxidos de nitrógeno (NO_x). En otra realización de la presente invención están completamente recubiertas con dióxido de titanio las partículas de óxido de hierro que se usan para descomponer fotocatalíticamente contaminantes del aire seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de óxidos de nitrógeno (NO_x).

El dióxido de titanio puede estar distribuido aleatoriamente en la superficie del material particulado inorgánico, p. ej. en forma de puntos cristalinos, y preferiblemente cristalitas nanométricos de dióxido de titanio, distribuidos más o menos densamente. Como alternativa, a más altos niveles de carga el dióxido de titanio puede también formar mayores áreas de material cristalino en la superficie de la partícula de soporte, hasta un cubrimiento prácticamente completo.

En un ejemplo de realización de los usos de la presente invención las partículas de óxido de hierro que están al menos parcialmente recubiertas con dióxido de titanio son incorporadas a un material de construcción. Por ejemplo, las partículas pueden ser mezcladas con el material de construcción. En otro ejemplo de realización de los usos de la presente invención las partículas de óxido de hierro que están al menos parcialmente recubiertas con dióxido de titanio son aplicadas a un material de construcción. Por ejemplo, las partículas pueden ser aplicadas a un material de construcción en forma de un recubrimiento o una pintura basado(a) en agua. El material de construcción de la presente invención puede comprender un material inorgánico tal como hormigón, cemento, mortero, caliza o yeso.

En otro ejemplo de realización de los usos de la presente invención las partículas de óxido de hierro que están al menos parcialmente recubiertas con dióxido de titanio son incorporadas a una pintura. Por ejemplo, las partículas pueden ser mezcladas con la pintura o dispersadas en la pintura. La pintura puede comprender, p. ej., una pintura basada en silicato, una pintura acrílica, pintura al óleo o pintura basada en agua.

Las partículas que son para el uso que se describe en la presente invención pueden ser fabricadas por un procedimiento como el descrito en la copendiente solicitud de patente de la solicitante N° PCT/EP2006/068245, en donde, por ejemplo, una dispersión de óxido de hierro inorgánico es mezclada con una solución acuosa de al menos una sal de titanilo, como p. ej. sulfato de titanilo, cloruro de titanio u oxalato de titanilo, y se precipita dióxido de titanio sobre dicha partícula de óxido de hierro añadiendo un álcali, en donde el óxido de titanio se precipita al menos parcialmente. Finalmente, la partícula de óxido de hierro recubierta con el compuesto fotocatalíticamente activo es aislada de la mezcla de reacción por ejemplo mediante filtración y subsiguiente lavado y secado a bajas temperaturas. Las partículas que son adecuadas para los usos de la presente invención pueden tener un tamaño de partículas que vaya de 0,01 a 100 μm y pueden tener una superficie específica que vaya de aproximadamente 5 a 200 m^2/g . Para los usos de la presente invención las partículas pueden ponerse en una forma conformada, o sea p. ej. en forma de granulados, pellets o tabletas.

Sin pretender que ésta sea la única teoría válida, se cree que al producirse una exposición a la luz solar las sustancias contaminantes que son los óxidos de nitrógeno (NO_x) y los compuestos orgánicos volátiles (VOC) pueden ser desintegradas en presencia de partículas de óxido de hierro recubiertas con dióxido de titanio, lo cual produce radicales y/u otras especies activas que interactúan con los contaminantes. Esto redundará en reacciones de degradación o descomposición de estas moléculas, y así p. ej. los gases de óxido de nitrógeno pueden ser oxidados para ser así convertidos en nitratos, pudiendo así reducirse considerablemente las concentraciones de tales contaminantes. Así se ve reducida la concentración de estas sustancias, p. ej. sobre los materiales de construcción, lo cual redundará en un mantenimiento del brillo del color por espacio de un prolongado periodo de tiempo, y además en una reducida concentración de sustancias contaminantes del medio ambiente en el medio ambiente. Además puede mejorarse la calidad del aire, lo cual redundará en un efecto anti-smog.

Los inventores han descubierto que el uso de partículas de óxido de hierro recubiertas con dióxido de titanio en lugar de pigmentos convencionales en aplicaciones de coloración redundará en una mejorada solidez del color por espacio de un prolongado periodo de tiempo. Además, los inventores han descubierto que las partículas de óxido de hierro recubiertas con dióxido de titanio presentan una reducida fotocorrosión en comparación con los pigmentos de óxido de hierro convencionales. La Figura 7 muestra que la fotodisolución de Fe(II) es evidente tan sólo para el bloque de cemento que incluye pigmento de óxido de hierro estándar pero no para el bloque de cemento que incluye partículas de óxido de hierro recubiertas con dióxido de titanio. Así, la presente invención también proporciona una estabilidad a largo plazo de los pigmentos de óxido de hierro reduciendo los efectos fotocorrosivos.

Además, los inventores han descubierto que con el uso de partículas de óxido de hierro recubiertas con dióxido de titanio puede lograrse una mayor estabilidad de la conversión del óxido nítrico referida al tiempo de exposición en comparación con el uso de compuestos fotocatalíticos convencionales. Como se muestra en las Figs. 5 y 6, la disminución de la conversión de óxido nítrico durante la exposición a la luz UV es menos pronunciada para los bloques de cemento coloreado hechos con partículas de óxido de hierro recubiertas con dióxido de titanio en comparación con los bloques de cemento coloreado que comprenden cemento fotocatalítico convencional y un pigmento de óxido de hierro. Adicionalmente la figura 3 muestra que los bloques de cemento hechos con partículas de óxido de hierro recubiertas con titanio presentan una mayor estabilidad de la conversión de óxido nítrico en comparación con los bloques de cemento hechos con cemento fotocatalítico coloreado.

Asimismo se descubrió que con el uso de partículas de óxido de hierro recubiertas con dióxido de titanio la formación de NO_2 que se produce regularmente durante el proceso fotocatalítico se ve significativamente reducida en comparación con el uso de compuestos fotocatalíticos convencionales. Sin pretender que ésta sea la única teoría válida, los inventores creen que al menos algunas de las observaciones anteriormente mencionadas sugieren un efecto sinérgico del óxido de hierro y del óxido de titanio cuando los mismos están íntimamente en contacto.

50 Ejemplos

Ensayo de conversión del óxido de nitrógeno

Se muestra esquemáticamente en la Fig. 1 el aparato experimental (10) usado para los ensayos de conversión del óxido de nitrógeno (NO). La muestra (40) se pone dentro de una célula de 3,6 l (50) a través de la cual se pasa a razón de un caudal de 1,5 l/min. el gas de ensayo obtenido de una botella de gas (20). La muestra es iluminada a través de una tapa de vidrio (60) por la fuente luminosa (30) seleccionada montada encima de la célula (50).

Se usó como gas de entrada una mezcla de aire húmedo sintético (79% de N_2 , 21% de O_2 , humedad relativa del 50%) y 0,5 ppmv de NO a razón de un caudal de 1,5 l/min. Para los ensayos bajo iluminación UV la muestra fue irradiada con una lámpara de Hg HP125 (potencia radiante 40 Wm^{-2} dentro de la gama de 290-400 nm) que emitía en la región UV. Se analizaba continuamente mediante cromatografía de gases (70) la concentración de NO en el gas de salida.

Para la medición bajo luz visible o luz visible-UV, la fuente irradiante era una lámpara Philips PAR30S (de 100 W, potencia radiante 178 Wm^{-2} dentro de la gama de 400-700 nm) o una lámpara de Xenón LOT Oriel (de 150 W que opera a 140 W, con el 25% de la potencia de la lámpara Philips y el 3% de la lámpara de Hg), respectivamente.

5 Los porcentajes de NO convertido en NO₂ están definidos como:

$$\% \text{ de conversión de NO} = (C_{\text{NO entrada}} - C_{\text{NO salida}}) / C_{\text{NO entrada}} * 100$$

$$\% \text{ de conversión de NO}_2 = (C_{\text{NO}_2 \text{ salida}} / C_{\text{NO entrada}} * 100$$

10 NO_x es el NO convertido en productos distintos del NO₂ y está definido como:

$$\% \text{ de conversión de NO}_x = \% \text{ de conversión de NO} - \% \text{ de conversión de NO}_2$$

15 **Ensayo de conversión de los compuestos orgánicos volátiles**

El sistema experimental era similar al del ensayo de conversión del NO anteriormente descrito, y el gas de salida era analizado de manera discontinúa (cada 30-40 min.) tras atrapamiento en un aparato criogénico mediante espectroscopio de cuádruplo de masas de gas. El gas de entrada era una mezcla BTEX (13,5 ppbv de tolueno, 23 ppbv de etilbenceno, 20 ppbv de o-xileno y 20 ppbv de benceno) de presión parcial total de 76,5 ppbv que fluida a razón de un caudal 1,5 l/min.

20 **Medición colorimétrica**

Las mediciones colorimétricas se llevan a cabo en la muestra de hormigón usando una Minolta Konica DP301 acoplada con un sistema de iluminación CR310 con una lámpara D65. Los datos se expresan usando la escala CieLab. Para el poder colorante se usó un colorímetro Gardner-BYK (ángulo de medición 45/0). Los valores del poder colorante están basados en la diferencia entre las áreas bajo las curvas de reflectancia para las muestras sometidas a ensayo y la muestra patrón.

30 **Métodos de Preparación de las Muestras de Hormigón**

Método 1: Las muestras de hormigón fueron preparadas mezclando el respectivo pigmento con cemento Portland blanco (Aguila Blanca CEM II/B-LL 32,5R), arena (Sibelco 2, Sibelco 5/RD) y agua. Se indican en la tabla siguiente las cantidades relativas:

| | peso (g) | % en peso sobre la base del ... |
|--------------|----------|---------------------------------|
| Sibelco 2 | 289 | 72,3 peso total de arena |
| Sibelco 5/RD | 111 | 27,7 peso total de arena |
| Agua | 46,2 | 35 peso total de cemento |
| Cemento | 132 | 33 peso total de arena |

35 La arena, el pigmento y el agua fueron mezclados con un mezclador eléctrico (Bifinet KH203, 230 W, de 5 velocidades) con un batidor metálico por espacio de 30 seg. a la velocidad 2, y luego se añadió el cemento y se efectuó mezcla por espacio de otros 30 seg. a la velocidad 2. A continuación el material obtenido se mezcla manualmente con una espátula, efectuando a continuación otra mezcla con mezclador eléctrico por espacio de 60 seg. a la velocidad 3. La mezcla de hormigón se vierte al interior de un molde redondeado que tiene un diámetro de 7 cm. Las muestras fueron secadas en horno a 110°C por espacio de dos horas dentro de una bolsa de plástico y por espacio de otros 15 min. en contacto con la atmósfera.

45 En algunos ensayos se usó en lugar de cemento Portland un cemento fotocatalítico (TX Aria blanco). El pigmento empleado como óxido de hierro amarillo estándar era el Ferroxide 48 fabricado por la Rockwood Pigment. Tras haber sido secadas en un horno ventilado, las muestras fueron envejecidas a 90°C y con una humedad relativa del 95% por espacio de 192 h para acelerar el efecto desactivador del envejecimiento.

50 **Método 2:** Las muestras fueron preparadas usando arena normalizada según DIN EN 196-1 (arena normalizada) mezclada en las cantidades siguientes:

| | peso (g) | % en peso sobre la base del ... |
|-------------------|----------|---------------------------------|
| Arena normalizada | 400 | 77 peso total de la mezcla |
| Agua | 27 | 30 peso total de cemento |
| Cemento | 90 | 22,5 peso total de arena |

Los procedimientos de mezcla y secado fueron como en el Método 1. Las muestras fueron sometidas a ensayo tras 3 meses de envejecimiento al aire libre.

55 **Ejemplo 1**

5 La conversión de NO bajo lámpara UV de una muestra de óxido de hierro fotocatalítico (23% en peso de TiO₂ sobre la base del peso total de pigmento) fue medida, bajo iluminación UV, sobre el propio pigmento y con el mismo incluido (6% en peso de pigmento sobre la base del peso de cemento) en una matriz de hormigón (Muestra a). Además se hizo una muestra de hormigón (Muestra b) con cemento fotocatalítico (TX Aria blanco) y con un 6% de Ferroxide 48. Todas las muestras hormigón fueron preparadas según el Método 2 anteriormente descrito y fueron sometidas a ensayo tras 3 meses de envejecimiento al aire libre.

Se indican los resultados en la tabla siguiente:

| | % de NO convertido a los 180 min. | % de NO ₂ convertido a los 180 min. | % de NO ₂ producido |
|-----------|-----------------------------------|--|--------------------------------|
| Pigmento | 66,4 | 45,4 | 68,4 |
| Muestra a | 31,5 | 1 | 3,2 |
| Muestra b | 30 | 7 | 23,3 |

10 Los datos ponen de manifiesto que el cemento que contiene óxido de hierro fotocatalítico produce menos NO₂ que el cemento fotocatalítico de referencia que está comercialmente en uso en la actualidad.

15 La Fig. 2 muestra la conversión referida al tiempo de irradiación para la muestra a. Como puede verse por el gráfico, la conversión parte de 0 y se incrementa a los pocos minutos de haber encendido la luz, alcanza un valor de equilibrio, y luego permanece estable bajo la irradiación.

20 Hay que señalar que el gráfico de conversión que se muestra en la Fig. 5 y se describe en el Ejemplo 2 para la muestra 2 (cemento fotocatalítico/óxido de hierro) presenta en cambio un perfil distinto, evidenciando el distinto mecanismo de conversión de los dos materiales fotocatalíticos.

25 El material fotocatalítico de esta invención presenta una mayor estabilidad de la conversión de óxido nítrico referida al tiempo de exposición en comparación con los cementos fotocatalíticos de referencia. Además, la reacción sobre óxido de hierro fotocatalítico genera menos NO₂. Si bien los inventores no pretenden que ésta sea la única teoría válida, estas dos consideraciones sugieren un efecto sinérgico de los dos óxidos (de hierro y titanio) al estar los mismos íntimamente en contacto.

Ejemplo 2

30 Se prepararon cuatro muestras de hormigón como se describe en el Método 1, y las mismas se dejaron en una cámara de humedad a T = 95°C y con una humedad del 90% (envejecimiento acelerado) por espacio de distintos periodos de tiempo. Se prepararon las muestras siguientes:

- 35 Muestra 1: Cemento fotocatalítico, sin pigmento
 Muestra 2: Cemento fotocatalítico, amarillo de óxido de hierro estándar (3,8% en peso sobre la base del peso total de cemento)
 Muestra 3: Cemento estándar, óxido de hierro fotocatalítico 1 (45% en peso de TiO₂ sobre la base del peso total de pigmento), 6,8% en peso sobre la base del peso total de cemento.
 Muestra 4: Cemento estándar, óxido de hierro fotocatalítico 2 (45% en peso de TiO₂ sobre la base del peso total de pigmento), 6,8% en peso sobre la base del peso total de cemento.

40 Los óxidos de hierro fotocatalíticos 1 y 2 son materiales preparados como se describe en la solicitud de patente N° PCT/EP2006/068245 siguiendo dos distintos pasos de preparación.

45 La conversión fotocatalítica bajo luz UV fue medida antes del envejecimiento, tras 96 h y tras 192 h. Los datos están indicados en las Figs. 3 y 4 y en las tablas siguientes:

| Muestra | conversión a las 0 h | | conversión a las 96 h | | conversión a las 192 h | |
|---------|----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|------------------------|----------------------|
| | % de NO | % de NO ₂ | % de NO | % de NO ₂ | % de NO | % de NO ₂ |
| 1 | 41,7 | 5,39 | 26,3 | 4,02 | 14,6 | 2,58 |
| 2 | 42,7 | 4,49 | 9,56 | 1,8 | 6,7 | 2,23 |
| 3 | 21,9 | 3,3 | 6,93 | 1,12 | 7,5 | 1,2 |
| 4 | 23,6 | 2,37 | 8,89 | 0,92 | 6,2 | 1,6 |

| Muestra | Δ (% convertido) de NO a las 196 h - 0 h de envejecimiento |
|---------|--|
| 1 | -65% |
| 2 | -84% |
| 3 | -66% |
| 4 | -74% |

Además, la conversión de NO de los dos óxidos fotocatalíticos era equiparable a la del bloque coloreado producido con cemento fotocatalítico.

5 Las Figuras 5 y 6 muestran que la disminución de la conversión de NO con el tiempo de exposición a la luz UV es menos pronunciada para los bloques coloreados hechos con pigmento fotocatalítico en comparación con los bloques coloreados hechos con cemento fotocatalítico, poniendo de manifiesto una más alta estabilidad de conversión de NO de estos materiales. Los gráficos de conversión también muestran que la conversión bajo luz UV en presencia de NO no produjo ozono.

10 Para las muestras 3 y 4 también fueron medidos los valores colorimétricos como se indica en la tabla siguiente, que muestra los buenos rendimientos de coloración del pigmento fotocatalítico. El poder colorante (TS) fue medido frente al Ferroxide 48 a razón de un 3,8% en peso sobre la base del peso total de cemento (iguales contenidos de óxido de hierro).

| | L | a | b | TS, % |
|-----------|-------|------|-------|-------|
| Muestra 3 | 74,76 | 2,96 | 36,04 | 83,9 |
| Muestra 4 | 73,94 | 3,77 | 35,94 | 81,8 |

15 **Ejemplo 3**

Se prepararon dos muestras de hormigón como en el Método 1, y las mismas fueron irradiadas bajo luz UV:

Muestra a: Ferroxide 48, 3% en cemento
 20 Muestra b: Óxido de hierro fotocatalítico (TiO₂ al 21% en peso sobre la base del peso total de pigmento), 5% en peso sobre la base del peso total de cemento

Como en el ensayo de conversión de NO, las muestras fueron expuestas a luz UV en presencia de NO. Se determinó el Fe(II) en el líquido de extracción tras haber transcurrido distintos periodos de tiempo, en donde el procedimiento de extracción fue llevado a cabo de la manera siguiente: El bloque de hormigón fue percolado con H₂SO₄ 2mM previamente desoxigenado, y fue expuesto por espacio de 10 min. a microondas a 375 W. La solución fue filtrada y el Fe(II) fue medido mediante la Absorción a una longitud de onda de 310 nm tras adición de o-fenantrolina. Los datos están registrados gráficamente en la Fig. 7, que muestra que la fotodisolución de Fe(II) es evidente tan sólo para el óxido de hierro estándar (Ferroxide 48) bajo condiciones de UV-NO, pero no para el óxido de hierro fotocatalítico.

30

| Tiempo min. | Hierro (II) soluble $\mu\text{M}/\text{cm}^2$ | |
|-------------|---|----------------------|
| | Muestra a | Muestra b |
| 0 | $1,5 \cdot 10^{-03}$ | $7,0 \cdot 10^{-04}$ |
| 190 | $2,3 \cdot 10^{-03}$ | $7,0 \cdot 10^{-04}$ |
| 370 | $7,7 \cdot 10^{-03}$ | $6,0 \cdot 10^{-04}$ |
| 530 | $5,5 \cdot 10^{-03}$ | $7,0 \cdot 10^{-04}$ |
| 720 | $6,0 \cdot 10^{-03}$ | $8,0 \cdot 10^{-04}$ |

Esos datos pueden ser comparados con el valor para un bloque de hormigón hecho de cemento fotocatalítico y un 3% de Ferroxide (Muestra c), que también se muestra en la Fig. 7. Tras 250 min. el Fe(II) presente en el extracto lo estaba a una concentración $4,23 \cdot 10^{-3}$, la cual es una concentración más alta que la que corresponde al óxido fotocatalítico usado según la invención.

35

Ejemplo 4 (comparativo)

Se prepararon cuatro muestras de hormigón como se ha descrito en el Ejemplo 1, y las mismas se dejaron en una cámara de humedad a T = 95°C y con una humedad del 90% (envejecimiento acelerado) por espacio de 192 horas. Se prepararon las muestras siguientes:

40

Muestra a: Cemento fotocatalítico, sin pigmento
 Muestra b: Cemento fotocatalítico, amarillo de óxido de hierro estándar al 3,8% en peso sobre la base del peso total de cemento
 45 Muestra c: Cemento estándar, amarillo de óxido de hierro fotocatalítico A (TiO₂ al 45% en peso sobre la base del peso total de pigmento), 6,8% en peso sobre la base del peso total de cemento
 Muestra d: Cemento estándar, amarillo de óxido de hierro fotocatalítico B (TiO₂ al 45% en peso sobre la base del peso total de pigmento), 6,8% en peso sobre la base del peso total de cemento

50

Los amarillos de óxido de hierro fotocatalítico A y B fueron ambos preparados según la PCT/EP2006/068245 con una carga de un 45% en peso de TiO₂ al 45% sobre la base del peso total de pigmento.

Las conversiones de VOCs bajo luz UV fueron medidas como se ha descrito anteriormente. Se indican en la tabla siguiente los porcentajes de conversión:

| conversión en % | benceno | tolueno | etilbenceno | o-xileno | conversión media de BTEX en % |
|-----------------|---------|---------|-------------|----------|-------------------------------|
| a | 0 | 3,6 | 1,1 | 1 | 1,4 |
| b | 1,5 | 3,3 | 4,6 | 4 | 3,4 |
| c | 2,7 | 5,1 | 4,3 | 4,5 | 4,2 |
| d | 4,3 | 5,9 | 5,9 | 6,2 | 5,6 |

- 5 Los resultados que están registrados gráficamente en las Figs. 8 y 9 demuestran que los óxidos de hierro fotocatalíticos de la presente invención presentan una mayor capacidad para eliminar los VOCs en comparación con los materiales fotocatalíticos convencionales que están en uso en la actualidad.

Ejemplo 5

10

Se prepararon dos muestras de hormigón como se ha descrito en el Ejemplo 1, y las mismas se dejaron en una cámara de humedad a $T = 95^{\circ}\text{C}$ y con una humedad del 90% (envejecimiento acelerado) por espacio de 192 horas. Se prepararon las muestras siguientes:

- 15 Muestra 1: Cemento estándar, amarillo de óxido de hierro fotocatalítico (Muestra A) (TiO_2 al 45% en peso sobre la base del peso total de pigmento, Muestra a) al 6,8% en peso sobre la base del peso total de cemento
 Muestra 2: Cemento estándar, amarillo de óxido de hierro fotocatalítico (Muestra B) (TiO_2 al 45% en peso sobre la base del peso total de pigmento, Muestra b) al 6,8% en peso sobre la base del peso total de cemento

- 20 Ambos óxidos fotocatalíticos convierten el NO al ser irradiados con luz en la región del espectro visible como puede verse por los datos que se indican en la tabla siguiente. Como en el Ejemplo 4 con irradiación UV, no se produce ozono durante la reacción.

| Muestra | % de NO convertido | % de NO_2 convertido | % de O_3 convertido |
|---------|--------------------|-------------------------------|------------------------------|
| A | 7,9 | 2,2 | 0 |
| B | 6,2 | 3,1 | 0 |

Ejemplo 6

- 30 Se ha incorporado un 5% de un óxido de hierro fotocatalítico (23% en peso de TiO_2 sobre la base del peso total de pigmento) a una pintura basada en silicato (basada en un 28,25% de agua, un 23% de Consolref K, un 38% de inertes y un 9% de acrilato de estireno), y la misma ha sido aplicada a una superficie de hormigón. La conversión de NO fue medida por el método estándar, y se muestra en la Fig. 10 un gráfico de conversión.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de partículas de óxido de hierro que están al menos parcialmente recubiertas con dióxido de titanio para descomponer fotocatalíticamente contaminantes del aire seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de óxidos de nitrógeno (NO_x) que entran en contacto con dichas partículas.
2. Uso según la reivindicación 1, en donde las partículas de óxido de hierro son incorporadas a un material de construcción.
- 10 3. Uso según la reivindicación 1, en donde las partículas de óxido de hierro son aplicadas a un material de construcción.
- 15 4. Uso según la reivindicación 2 o 3, en donde el material de construcción es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de hormigón, cemento, mortero, caliza o yeso.
5. Uso según la reivindicación 1, en donde las partículas de óxido de hierro son incorporadas a una pintura.
6. Uso según la reivindicación 1 para descomponer fotocatalíticamente NO con una reducida producción de NO₂.
- 20 7. Uso según la reivindicación 1 para evitar la producción de ozono durante la descomposición fotocatalítica de contaminantes del aire seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de óxidos de nitrógeno (NO_x).
8. Uso según la reivindicación 1 para descomponer fotocatalíticamente NO bajo luz UV y/o visible.
- 25 9. Uso según la reivindicación 1 para reducir los efectos fotocorrosivos de las partículas de óxido de hierro durante la descomposición fotocatalítica de contaminantes del aire seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de óxidos de nitrógeno (NO_x).

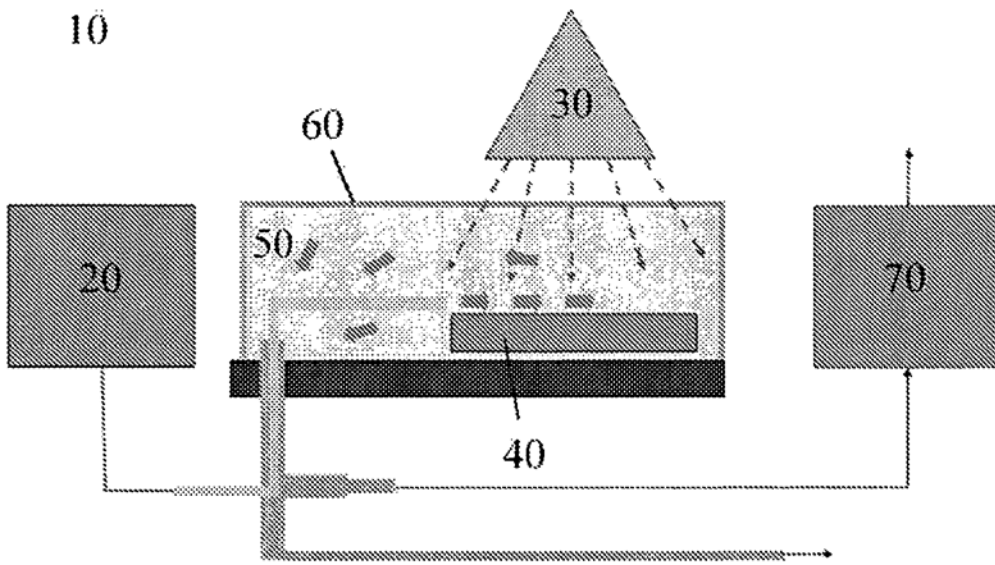


Figura 1

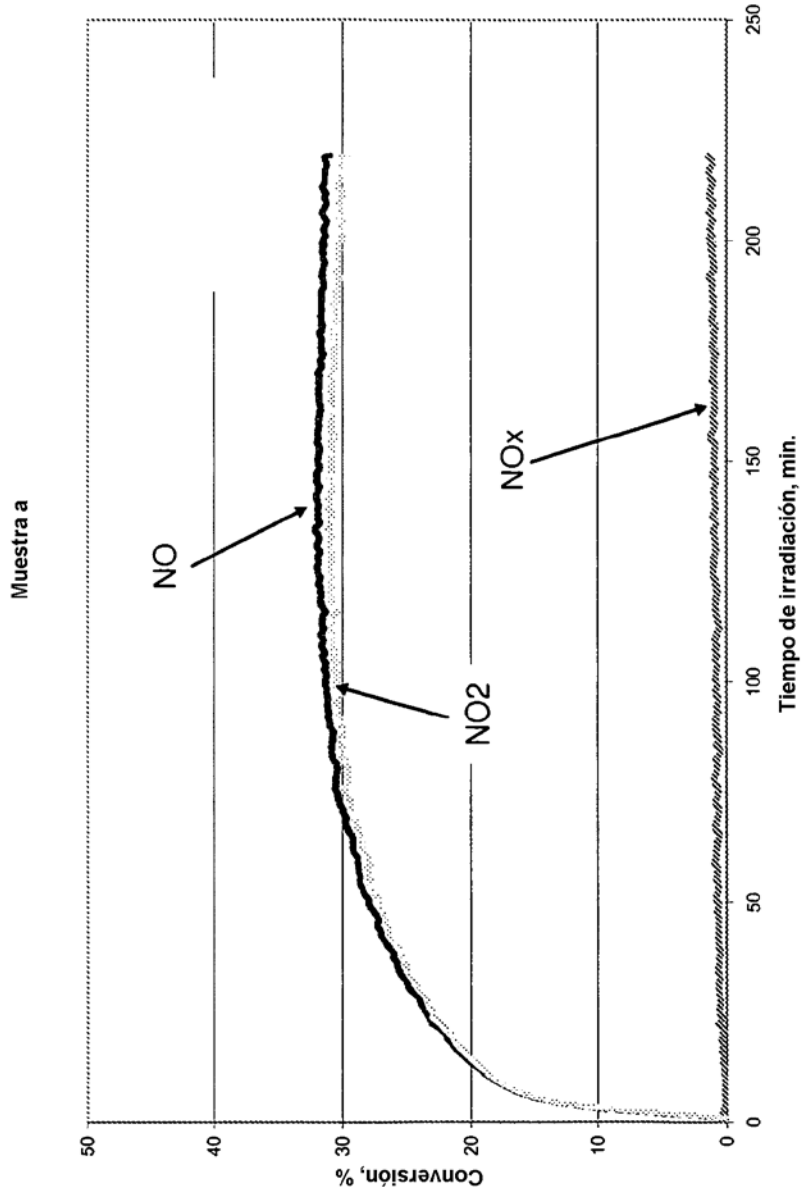


Figura 2

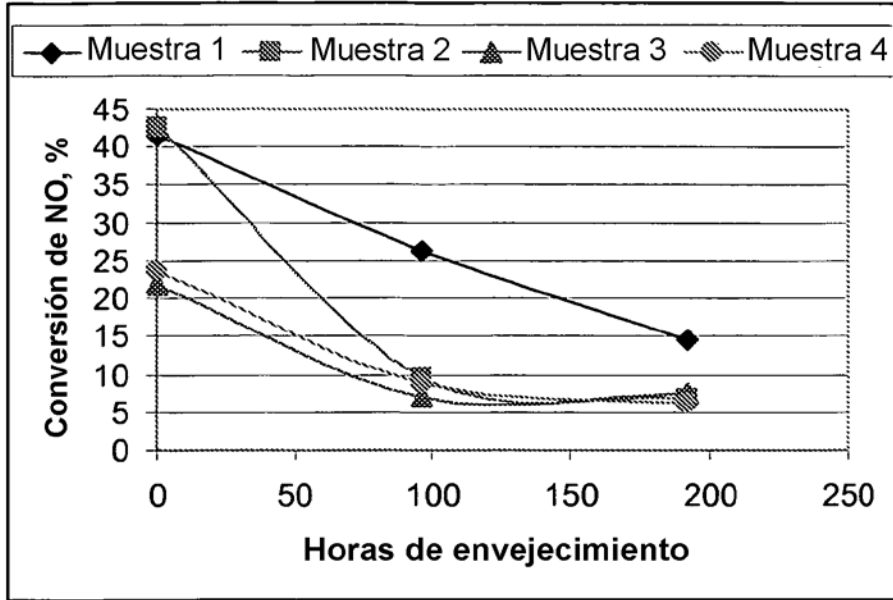


Figura 3

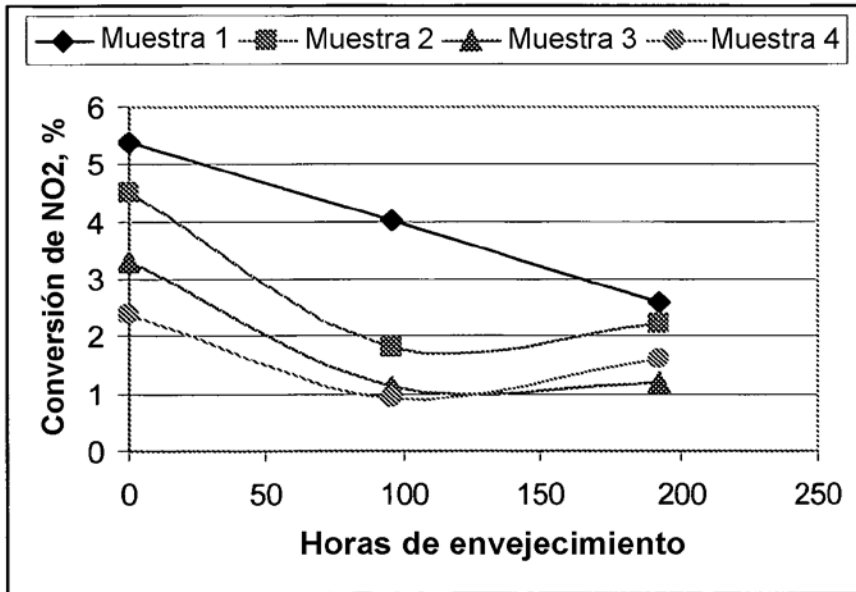


Figura 4

Muestra 2

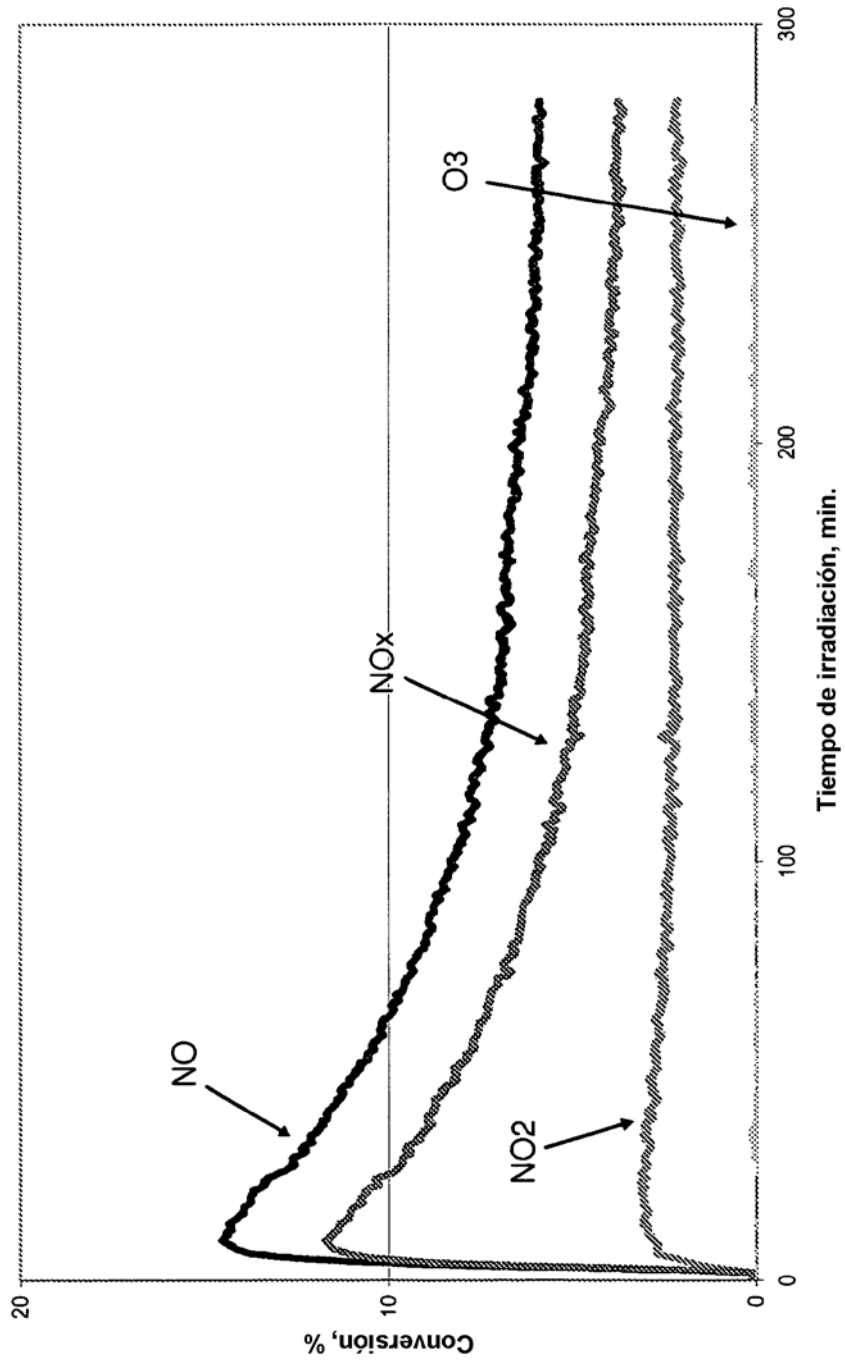


Figura 5

Muestra 3

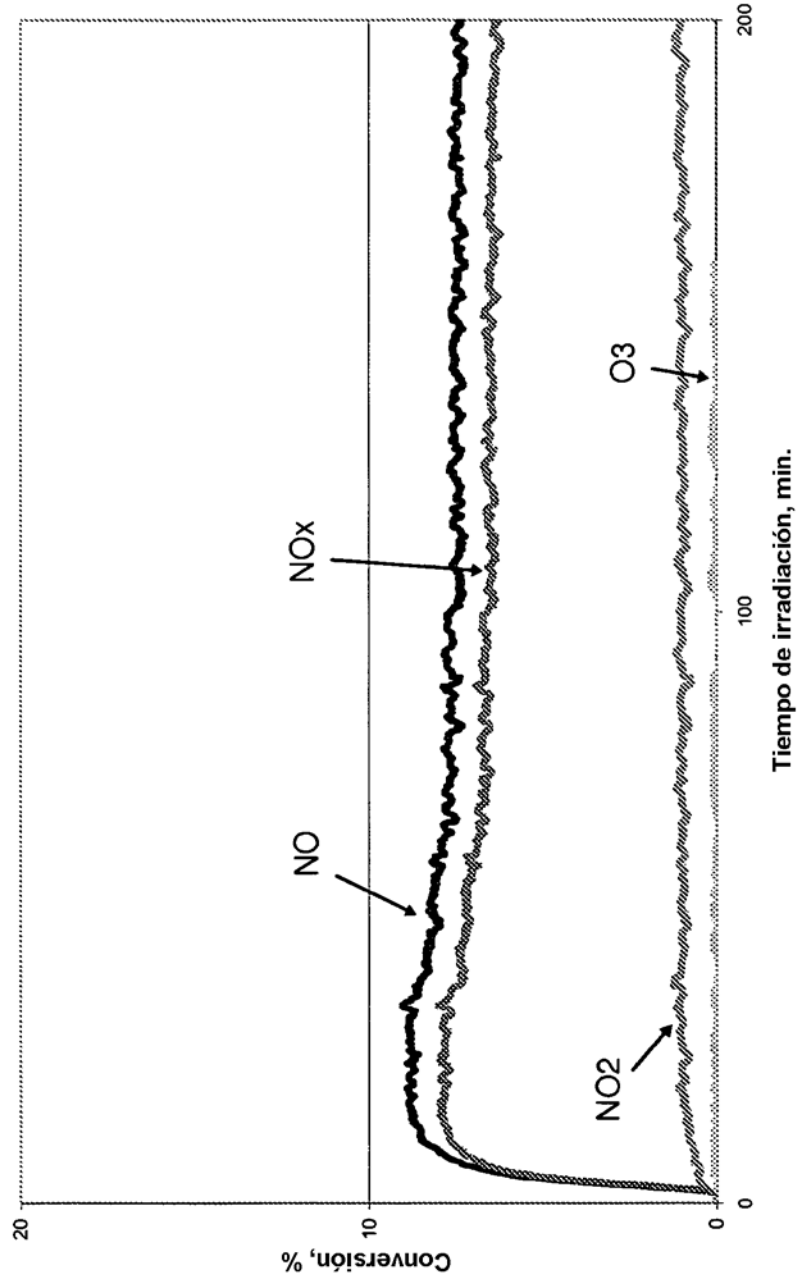


Figura 6

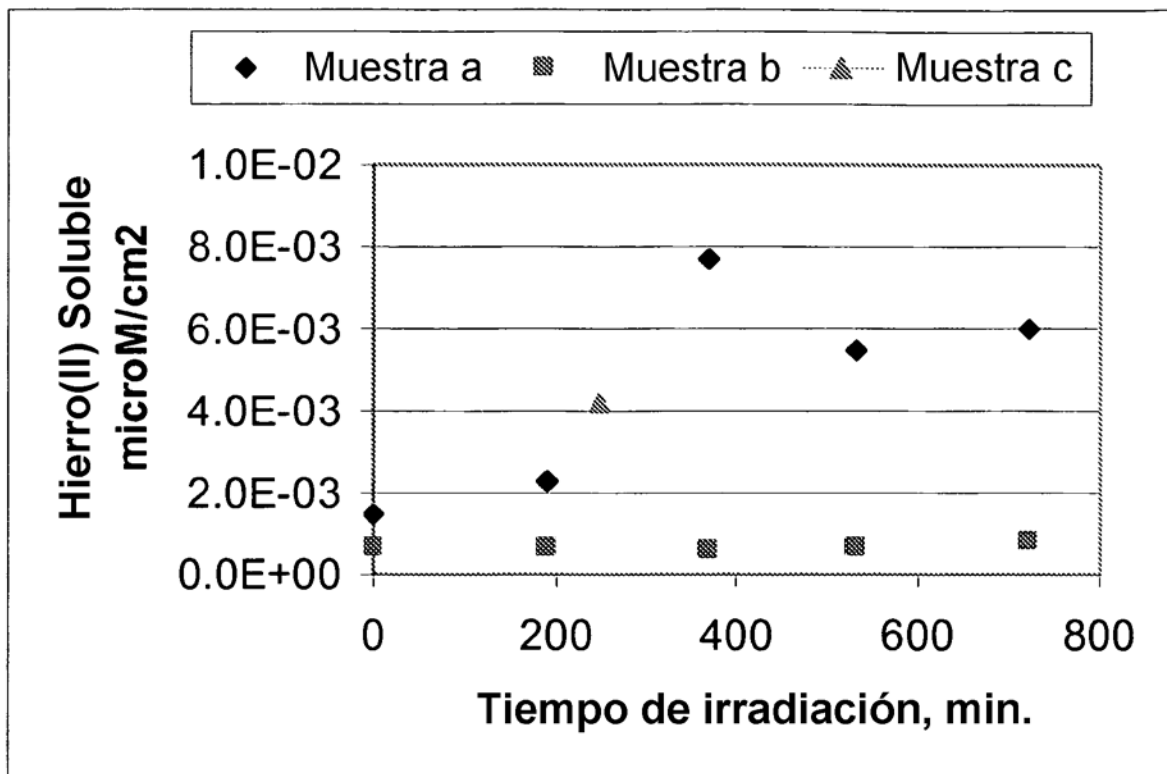


Figura 7

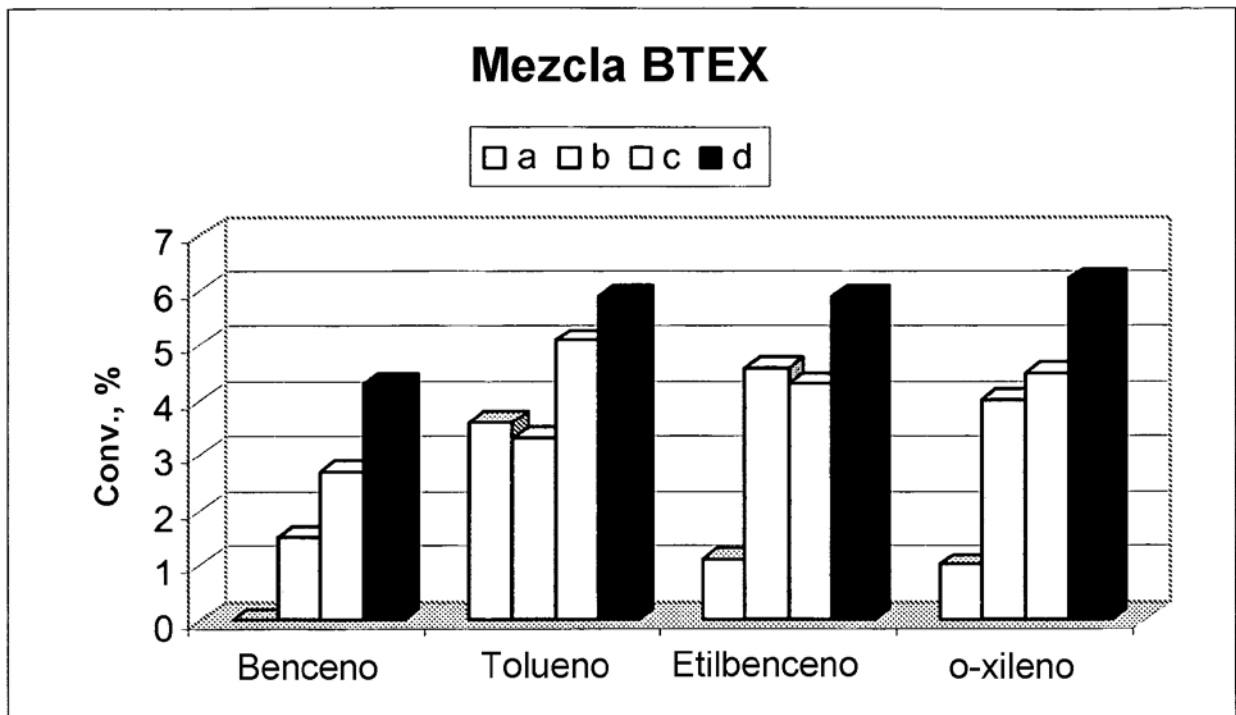


Figura 8

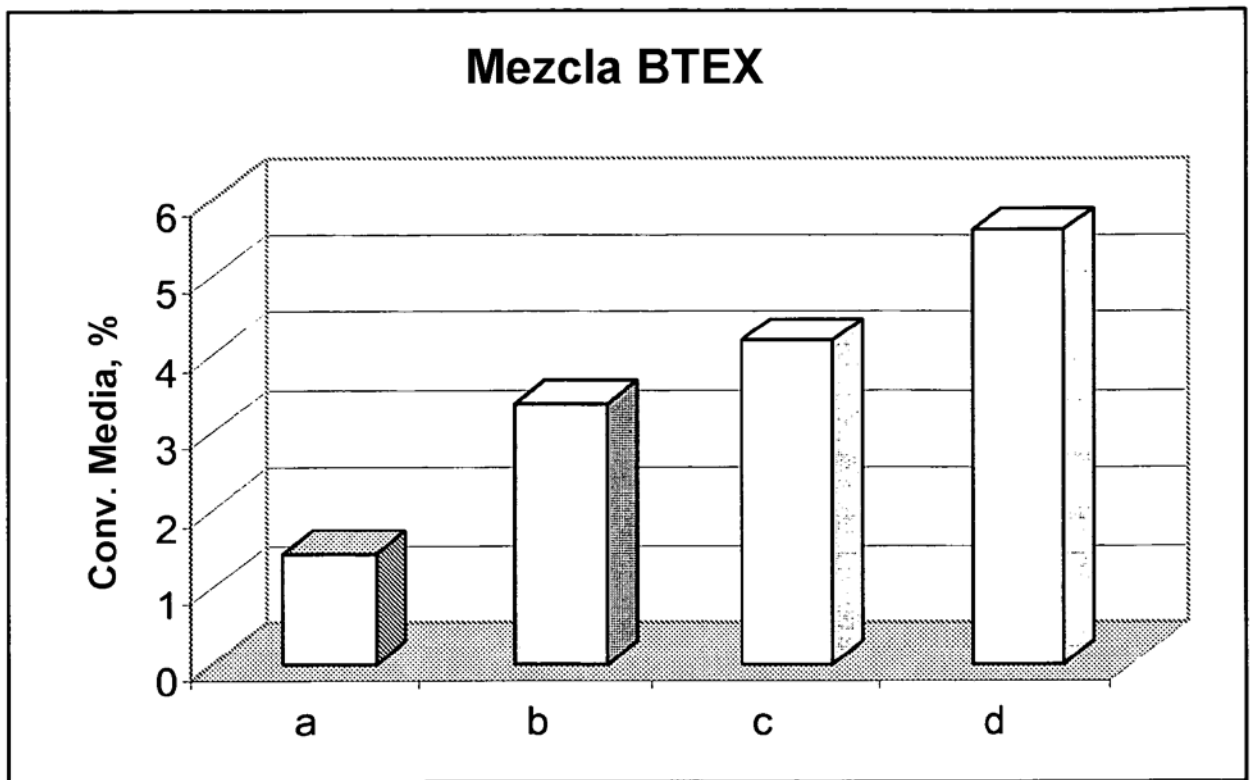


Figura 9

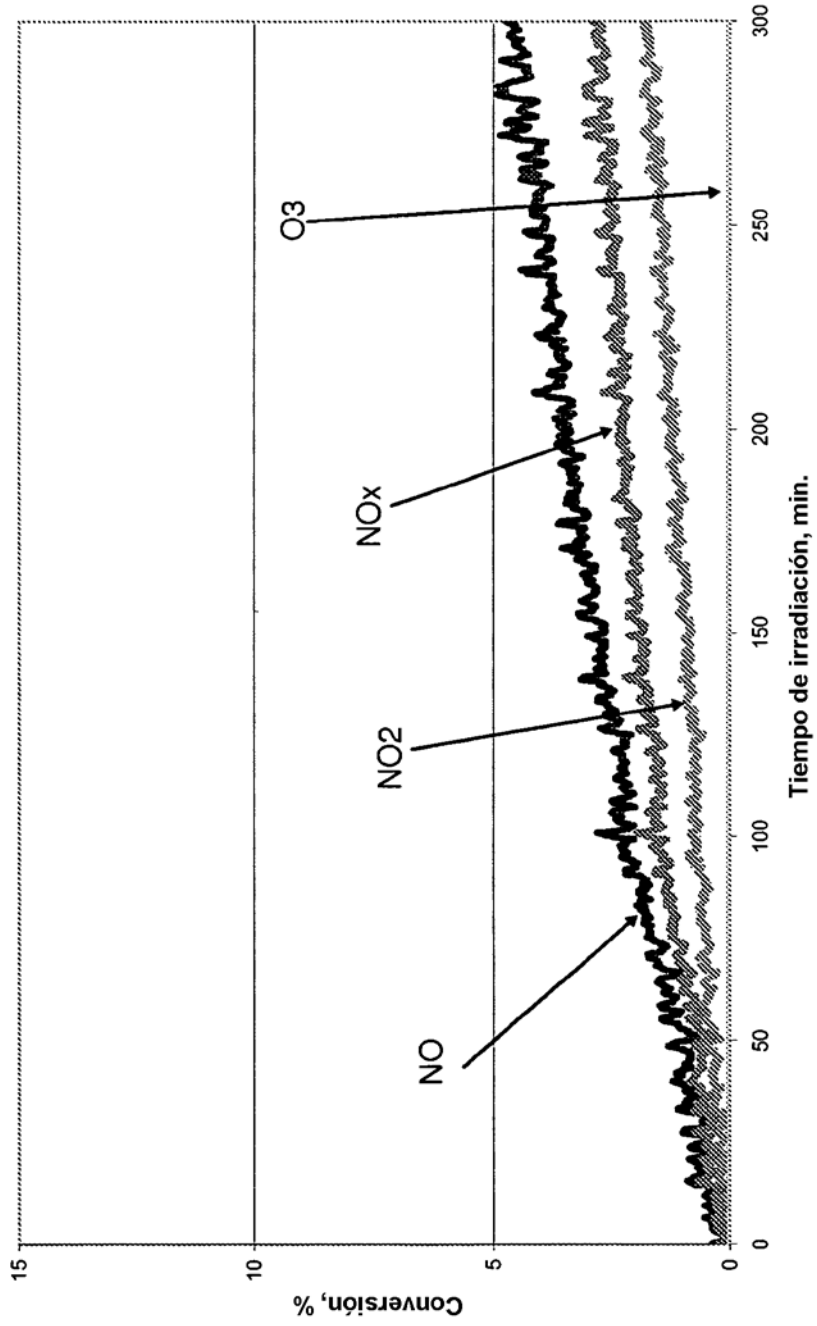


Figura 10