(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 401 799**

(21) Número de solicitud: 201131372

(51) Int. CI.:

B01J 21/16 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/30 (2006.01)
C04B 20/10 (2006.01)
C04B 28/02 (2006.01)

(12) SOLICITUD DE PATENTE A2

(22) Fecha de presentación:

08.08.2011

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

24.04.2013

(71) Solicitantes:

ACCIONA INFRAESTRUCTURAS, S.A. (50.0%)
AVDA. DE EUROPA, 18
28108 ALCOBENDAS (Madrid) ES y
TOLSA, S.A. (50.0%)

(72) Inventor/es:

ÁLVAREZ BERENGUER, Antonio;
CASADO BARRASA, Aurora María;
ESTEBAN CUBILLO, Antonio;
GRÁVALOS MORENO, Javier;
SÁNCHEZ ROJO, Antonio José;
SANTARÉN ROMÉ, Julio y
VERA AGULLÓ, José

(74) Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

(54) Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE UN ADITIVO QUE COMPRENDE PARTÍCULAS DE TiO_2 SOPORTADAS Y DISPERSAS**

(57) Resumen:

Procedimiento para la preparación de un aditivo que comprende partículas de TiO_2 soportadas y dispersas.

Proceso para la preparación de un aditivo que comprende partículas de TiO_2 dispersas sobre un soporte del tipo de los filosilicatos pseudolaminares que comprende la dispersión en agua del soporte, la activación ácida del soporte y la dispersión en alta cizalla del soporte con las partículas de TiO_2. Uso de las partículas obtenidas por este procedimiento como aditivos con actividad fotocatalítica para purificación y desinfección de aguas, para purificación de corrientes gaseosas contaminadas y para proporcionar a los materiales, en particular a los materiales de construcción, propiedades de autolimpieza, biocida, desodorización y/o descontaminación en presencia de aire y luz ultravioleta.

ES 2 401 799 A2

DESCRIPCIÓN

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE UN ADITIVO QUE COMPRENDE PARTÍCULAS DE TiO_2 SOPORTADAS Y DISPERSAS

La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de un aditivo que comprende partículas de TiO_2 soportadas y dispersas sobre un filosilicato pseudolaminar así como a su uso como aditivo fotocatalítico. Por tanto, la invención se podría encuadrar en el campo de la catálisis.

ESTADO DE LA TÉCNICA

Desde que Fujishima y Honda introdujeron en 1972 el fenómeno de la descomposición del agua en el ánodo de TiO_2 de una célula fotoquímica (Nature, 1972, 238(37), 37-38), la fotocatálisis oxidativa experimentó un tremendo auge y numerosos investigadores y empresas comenzaron a buscar aplicaciones para dicho fenómeno. En la década de los 80 y la primera mitad de los 90, las principales aplicaciones que se buscaban con el efecto de la fotocatálisis eran la de purificación de aguas residuales y la de su uso en la industria química en catálisis heterogénea (Chem. Rev., 1995, 95, 69-96). Especialmente en la última década se han realizado importantes esfuerzos de investigación consistentes en el uso de fotocatalizadores para otro tipo de aplicaciones, como el desarrollo de materiales que reduzcan la contaminación ambiental (Pure Appl. Chem., 2000, 72(7), 1265-1270) y los olores (Water Sci Technol., 2000, 44(9),127–133), desarrollo de materiales con propiedades de autolimpieza (Lacer, 2000, 5, 157-168) y desarrollo de materiales con propiedades biocidas (Water Research, 2008, 42, 4591-4602).

El principio físico-químico para todas estas aplicaciones es el mismo: reacciones fotoquímicas que tienen lugar en la superficie de los fotocatalizadores en presencia de radiación ultravioleta. Este fenómeno consiste en una serie de reacciones redox foto-inducidas que tienen lugar sobre los catalizadores degradando las sustancias adsorbidas. Asimismo, la generación de radicales OH^- resultantes de las reacciones redox hace que la superficie de estos materiales sea superhidrófila cuando incide la radiación ultravioleta.

A continuación se detalla el mecanismo de reacción generalmente aceptado para la degradación de contaminantes mediante TiO_2 en presencia de radiación ultravioleta, oxígeno y humedad ambiental (Surf. Sci. Rep., 2003, 48, 53-229):

$$TiO_2 + hv \longrightarrow TiO_2\left(h^+, e^-\right)$$

$$TiO_2\left(h^+\right) + RX_{ads} \longrightarrow TiO_2 + RX_{ads}^{\bullet +}$$

$$TiO_2\left(h^+\right) + H_2O_{ads} \longrightarrow TiO_2 + OH^{\bullet}_{ads} + H^+$$

$$TiO_2\left(h^+\right) + OH^-_{ads} \longrightarrow TiO_2 + OH^{\bullet}_{ads}$$

$$TiO_2\left(e^-\right) + O_{2,ads} \longrightarrow TiO_2 + O_2^{\bullet -}$$

$$TiO_2\left(e^-\right) + H_2O_{2,ads} \longrightarrow TiO_2 + OH^- + OH^{\bullet}_{ads}$$

Se puede observar como además de la radiación ultravioleta también es necesaria la presencia de oxígeno y de agua (como fuente de OH^- y de H^+) para que tenga lugar el proceso fotocatalítico. Por tanto, es necesario que los materiales fotocatalíticos estén en un medio con estos tres requerimientos para su correcta actividad.

Los materiales fotocatalíticos han demostrado ser en potencia una solución a algunas de las problemáticas más graves que se dan en las grandes ciudades contaminadas, tanto desde el punto de vista de descontaminar el ambiente como de autolimpiar superficies, cuidando así el aspecto estético.

Las superficies de los materiales expuestas a ambientes meteorológicos agresivos sufren degradaciones con el paso del tiempo. La presencia en el ambiente de polvo, contaminantes físicos y químicos contribuyen a esta degradación. Las condiciones de humedad, las precipitaciones y el viento entre otros factores hacen que estos contaminantes ambientales lleguen a la superficie de los materiales haciendo que su aspecto estético y su durabilidad vaya empeorando con el paso de los años.

Evidentemente no solo los materiales se ven afectados, la contaminación atmosférica tiene unos efectos nocivos que repercuten negativamente en la salud de las personas. Esta contaminación se genera normalmente como subproductos de la actividad humana y se concentra principalmente en las grandes ciudades, que

es precisamente donde se aglutina gran parte de la población mundial. Por tanto, una elevada proporción de la población mundial se ve afectada por este fenómeno.

Los materiales fotocatalíticos al ser irradiados con radiación ultravioleta, y en presencia de agua y oxígeno, catalizan la degradación de las sustancias orgánicas e inorgánicas con las que entran en contacto contribuyendo a la descontaminación ambiental y a la autolimpieza de superficies. Asimismo, también evitan la proliferación de bacterias, algas y hongos sobre determinadas superficies, ya que estos materiales poseen efecto biocida gracias en parte a la generación de radicales hidroxilo.

El dióxido de titanio es el fotocatalizador más usado en la actualidad debido a su buena actividad, a su coste competitivo y a que se produce a gran escala. Además, al tratarse de un efecto superficial, la actividad del fotocatalizador aumenta cuando las partículas de éste tienen un tamaño nanométrico, ya que exponen más superficie por unidad de volumen que el equivalente en masa con partículas de tamaño micrométrico. Sin embargo, es precisamente esta elevada energía superficial la que provoca la aglomeración de las nanopartículas debido a las fuerzas de Van der Waals existentes entre las nanopartículas. La aglomeración de las nanoparticulas reduce su actividad y dificulta su incorporación y dispersión homogénea cuando se incorpora como aditivo en diferentes sistemas o matrices. Como consecuencia, las nanopartículas se distribuyen heterogéneamente en las matrices a las que se incorporan, y aparecen agrupadas formando grandes conjuntos de nanopartículas. Una solución empleada de forma recurrente en catálisis es la de soportar las partículas de catalizador sobre un sustrato. En este sentido, los sustratos más utilizados son los óxidos metálicos como la alúmina, aunque existe un amplio abanico de soportes en el campo de la catálisis. Una de las matrices utilizadas para el soporte de este tipo de nanopartículas son las arcillas.

Se han descrito algunos procesos de obtención de nanopartículas de TiO_2 soportadas en arcillas. La mayoría de estos procesos se caracterizan porque el TiO_2 se obtiene “in situ” en el procedimiento por tratamiento térmico del precursor soportado sobre la arcilla, para obtener el correspondiente óxido. Dicho tratamiento térmico repercute en las propiedades estructurales de la arcilla, (Chem. Mater.,

2008, 20, 84-89, Chem. Eng. J., 2011, 166 (3), 859-867) lo cual puede afectar a otras propiedades como, por ejemplo, modificando sus propiedades reológicas. Dentro de las arcillas empleadas como soporte para la obtención de nanopartículas metálicas se encuentra la sepiolita y la atapulgita o palygorskita que, por sus características estructurales permite obtener dispersiones homogéneas de nanopartículas, como describe la patente WO2005035124. Tanto la sepiolita como la atapulgita pertenecen al grupo de arcillas especiales empleadas tradicionalmente como absorbente para vertidos o en literas para gatos, o como aditivo reológico tanto en construcción, pinturas como en el sector de alimentación animal debido a su elevada superficie específica y sus peculiares propiedades estructurales. En el caso de las nanopartículas, se ha utilizado sepiolita y atapulgita como soporte para la síntesis de nanopartículas de distinta naturaleza. En este sentido, se han descrito procesos de obtención tanto de nanopartículas metálicas del tipo del Ni, Ag o Cu (J. Am. Ceram. Soc. 2006, 89, 3043–3049) como oxídicas del tipo del TiO_2 (J. Mater. Chem., 2009, 19, 2070–2075; Chem. Mater., 2008, 20, 84-89) o Fe_3O_4 (J. Phys. Chem. C 112, 2864–2871). Sin embargo, los procesos de obtención descritos hasta el momento incluyen tratamientos térmicos para la obtención de las nanopartículas a partir de sus precursores, con la consiguiente modificación estructural de la sepiolita o atapulgita utilizadas como soporte, y la pérdida de sus propiedades reológicas. Tanto la sepiolita como la atapulgita sufren cambios estructurales como consecuencia del tratamiento térmico a temperaturas entre 350 ºC y 500 ºC que produce la pérdida de las moléculas de agua de cristalización del silicato y da lugar a un colapso de la estructura de silicato de estas arcillas formándose las correspondientes especies anhidras: sepiolita anhidra y atapulgita anhidra. El colapso por tratamiento térmico produce el cierre de los canales que tiene la estructura de silicato de estas arcillas orientados a lo largo del eje c de la red del silicato, y origina una reducción de la superficie específica y la porosidad de estas arcillas. Un ejemplo de los procesos de síntesis de nanopartículas sobre estas arcillas que utilizan una etapa de tratamiento térmico es el proceso seguido en el artículo descrito en el J. Am. Ceram. Soc. 2006, 89, 3043–3049 donde se obtienen distintas nanopartículas metálicas (hasta un 15% en peso) soportadas sobre sepiolita y protegidas de la oxidación y perfectamente dispersas. Lo mismo sucede en el caso de los óxidos, como por ejemplo, el de TiO_2 donde resulta necesario el tratamiento térmico para la formación de la fase fotocatalíticamente activa a partir del correspondiente hidróxido.

Asimismo, se han descrito distintos procesos para soportar nanopartículas de TiO_2 utilizando tanto arcillas previamente tratadas térmicamente a temperaturas de entre 350 ºC y 800 ºC como arcillas sin tratar donde el TiO_2 previamente sintetizado de origen comercial se dispersa sobre la arcilla en concentraciones inferiores al 5%. En este caso, la arcilla actúa de esqueleto que permite obtener una espuma inorgánica después de un proceso de liofilización (J. Mater. Chem., 2009, 19, 2070–2075).

Por tanto, a la vista del estado de la técnica, aunque la sepiolita y/o atapulgita pueden ser soportes adecuados para la obtención de nanopartículas distribuidas homogéneamente de TiO_2, los procedimientos descritos hasta el momento tienen inconvenientes que limitan su utilización práctica en distintas aplicaciones. Por un lado, hay procedimientos de síntesis que requieren una etapa de tratamiento térmico para la obtención del TiO_2, lo que altera la estructura y propiedades de la atapulgita y sepiolita utilizada como soporte. Por otro lado, hay procedimientos de soporte sobre estas arcillas de nanopartículas de TiO_2 previamente sintetizadas que no requieren tratamientos térmicos, pero que tienen limitación respecto a la máxima concentración de nanopartículas de TiO_2 que es posible obtener homogéneamente distribuidas sobre la superficie de la arcilla. Esta concentración es del 5% o menos de TiO_2. Por encima de esta concentración de TiO_2, las nanopartículas de TiO_2 no se depositan de forma homogénea y monodispersa sobre la superficie de la arcilla si no que lo hacen formando aglomerados, lo que reduce su eficacia.

Sería deseable, por un lado, obtener concentraciones más elevadas de nanopartículas de TiO_2 soportadas en la arcilla para potenciar su actividad fotocatalítica en distintas aplicaciones como por ejemplo, en el sector de la construcción o el de los recubrimientos, como por ejemplo las pinturas. Por otro lado, también resultaría deseable no modificar las propiedades y características estructurales de la propia arcilla con el objetivo de mantener, por ejemplo, su comportamiento reológico y de este modo conseguir dispersiones más homogéneas de la arcilla con las nanopartículas soportadas en la aplicación final (por ejemplo, en sistemas cargados como morteros o pinturas).

Además, sería conveniente mantener o aumentar la alta capacidad de absorción de la sepiolita o atapulgita natural, sin tratar térmicamente, para conseguir una mayor

absorción de contaminantes orgánicos y otros compuestos que se desee descomponer, como el NOx, así como un mayor contacto de estos compuestos con las nanopartículas de TiO_2 depositadas sobre la arcilla y conseguir, de este modo, mejorar su eficacia en la descomposición fotocatalítica.

La exigencia cada vez más estricta por parte de organismos y autoridades de un medio ambiente más limpio y la necesidad de una calidad de vida mejor hacen que este tipo de materiales fotocatalíticos con las características deseables mencionadas tengan una mayor demanda. Asimismo, se abre la necesidad de que estos materiales sean cada vez más activos y más económicos para que puedan ser más competitivos en sus diferentes aplicaciones.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

El procedimiento descrito en la presente invención permite solucionar los problemas mencionados y obtener una elevada concentración de nanopartículas de TiO_2 depositadas homogéneamente sobre sepiolita y atapulgita, sin necesidad de utilizar una etapa de tratamiento térmico a temperaturas superiores a 350 ºC evitando así la alteración del soporte arcilloso, y la modificación de sus propiedades, en particular de las propiedades reológicas.

Además, en el producto obtenido por este procedimiento, el TiO_2 depositado sobre estas arcillas, sepiolita y atapulgita, puede degradar los contaminantes orgánicos en ausencia de humedad ambiental debido a que el agua adsorbida sobre la superficie de estas arcillas es suficiente para que tenga lugar la formación de los radicales OH necesarios para la descomposición de los compuestos orgánicos en el proceso de fotocatálisis mencionado anteriormente. La superficie de la sepiolita y atapulgita tiene un caracter muy hidrofílico como consecuencia de la alta densidad de grupos silanoles (- SiOH) situados a lo largo de los bordes de la estructura del silicato. Estos grupos silanoles pueden adsorber moléculas de agua con los que forma puentes de hidrógeno, y son una de las causas de la elevada capacidad de adsorción y absorción de agua y otros líquidos polares que tienen estas arcillas.

El procedimiento descrito en la presente invención permite obtener un producto con una alta concentración de nanopartículas de TiO_2 depositadas sobre sepiolita donde

las nanopartículas de TiO_2 se encuentran dispersas de manera homogénea. El porcentaje de nanopartículas de TiO_2 puede llegar al 75% sin aglomeración, aunque desde el punto de vista de la relación coste/eficacia como aditivo fotocatalítico, el porcentaje de TiO_2 está preferentemente en el rango del 10% al 50% en peso. Este producto puede utilizarse en materiales de autolimpieza y descontaminación puesto que la dispersión homogénea sobre sepiolita y atapulgita de las nanopartículas de TiO_2 y la adsorción del contaminante sobre la superficie de estas arcillas, permite un mayor contacto entre ellas, por lo que se ve potenciado el efecto fotocatalítico de descomposición al facilitar el contacto del catalizador (TiO_2) y el sustrato (compuesto a descomponer). Además, la reacción no se ve afectada por la humedad relativa, y puede llevarse a cabo en ausencia de humedad ambiental, al aportar la sepiolita y atapulgita las moléculas de agua adsorbidas sobre su superficie para la formación de los radicales hidroxilos necesarios para la reacción de fotodescomposición.

Los productos obtenidos como se describe en la presente invención pueden incorporarse en distintos materiales como aditivo fotocatalizador para, por ejemplo, mantener inalterado su aspecto estético durante un largo periodo de tiempo, evitar la proliferación de bacterias, algas y hongos y contribuir a la reducción de muchas de las sustancias nocivas responsables de la contaminación atmosférica, como COVs (compuestos orgánicos volátiles), NO_x, SO_x, NH_3, CO, etc.

Así pues, un aspecto de la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de un aditivo, donde el aditivo comprende partículas de TiO_2 soportadas y dispersas sobre un soporte, que comprende las siguientes etapas:

i) la dispersión en agua del soporte;

ii) la activación ácida del soporte de la etapa (i); y

iii) la adición de las partículas de TiO_2 sobre el soporte de la etapa (ii) con agitación de alta cizalla.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un aditivo, donde el aditivo comprende partículas de TiO_2 soportadas y dispersas sobre un soporte, obtenible por el procedimiento descrito anteriormente.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a una composición que comprende el aditivo descrito anteriormente.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso del aditivo descrito anteriormente, para proporcionar a los materiales, preferiblemente materiales de construcción, propiedades de autolimpieza, biocida, desodorización y/o descontaminación en presencia de aire y luz ultravioleta,

Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso del aditivo descrito anteriormente, para proporcionar a los materiales, preferiblemente materiales de construcción, propiedades de autolimpieza, biocida, desodorización y/o descontaminación en presencia de aire y luz ultravioleta que no requiere humedad ambiental para su actividad.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso del aditivo descrito anteriormente, para purificación y desinfección de aguas

Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso del aditivo descrito anteriormente, para la purificación de corrientes gaseosas.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso del aditivo descrito anteriormente para reactores fotocatalíticos en procesos industriales.

El término “soporte” designa un material sólido sobre cuya superficie se dispersan las partículas de un catalizador para mejorar su eficacia y/o minimizar su costo. El sólido utilizado como soporte es preferiblemente un material de alta superficie específica como, por ejemplo, un filosilicato pseudolaminar, en particular sepiolia o atapulgita (paligorskita).

El término “alta cizalla” se refiere a unas condiciones de reducción de tamaño, dispersión de aglomerados y agregados, o mezclado de sólidos y de sólidos y líquidos capaz de aplicar fuerzas de cizalla o tangenciales elevadas. Estas fuerzas de cizalla elevadas se consiguen principalmente mediante sistemas de agitación mecánica de alta velocidad, así como con sistemas de agitación y mezclado tipo rotor/estator capaz de crear entre el rotor y el estator una alta velocidad de cizalla.

Para los fines de la presente invención, se consideran sistemas de dispersión de alta cizalla los agitadores mecánicos de alta velocidad capaz de desarrollar una velocidad periférica mayor de 10 m/s. Ejemplos típicos son los agitadores tipo Cowles con discos dentados. También se consideran sistemas de alta cizalla los sistemas rotor/estator capaces de desarrollar una velocidad periférica en el rotor mayor de 10 m/s y que cree en el espacio rotor/estator una velocidad de cizalla mayor de 2.000 s^{-1}. Ejemplos típicos de este tipo de agitadores y mezcladores son los molinos coloidales, molinos de pitones, sistemas de rotor/estator dentados, y agitadores tipo Silverson. También se consideran sistemas de alta cizalla los molinos de microbolas y los molinos tricilíndricos y bicilíndricos con cilindros girando a distinta velocidad y capaces de generar en el espacio entre cilindros una velocidad de cizalla superior a 200 s^{-1}.

El término “filosilicato pseudolaminar”, también conocido como “silicato pseudolaminar”, se refiere a un filosilicato de tipo 2:1 compuesto por dos capas bidimensionales de tetraedros de sílice en el que los tetraedros están unidos a través de tres de sus vértices. Estas capas tetraédricas están unidas a través del vértice apical a una capa octaédrica de cationes, normalmente Mg o Mg y Al. La capa tetraédrica de sílice es continua pero organizada en bandas con los ápices de los tetraedros de bandas continuas apuntando en direcciones opuestas. Esta alternancia en la dirección de los extremos apicales de los tetraedros de sílice produce discontinuidades en la capa octaédrica que da lugar a canales en la estructura del silicato. En el caso de la sepiolita los cationes octaédricos son principalmente Mg y la alternancia en la dirección de los extremos apicales de los tetraedros de sílice ocurre cada seis unidades. En el caso de la paligorskita, también conocida como atapulgita, los cationes octaédricos son fundamentalmente aluminio y magnesio, y la inversión de los tetraedros de sílice ocurre cada cuatro unidades. Ejemplos de filosilicatos pseudolaminares o silicatos pseudolaminares son sepiolita y atapulgita que son minerales de la arcilla que constituyen una subdivisión de este tipo de filosilicatos, de acuerdo con la recomendación de 1970 de la “AIPEA Nomenclature Committee” (AIPEA Newsletter Nº 4, 3-4, 1970). Anteriormente, estos minerales de la arcilla también se conocían con el nombre de hormitas.

El término “propiedades reológicas” aplicado al producto de filosilicato de la presente invención (“producto con propiedades reológicas” o “producto de grado reológico”) se refiere a la capacidad que tiene este material para modificar sustancialmente las propiedades reológicas o de flujo de los sistemas líquidos, dispersiones o pastas en los que se introduce. Estos filosilicatos pseudolaminares por sus características físico-químicas y morfología producen una estructuración de la fase líquida que da lugar a un incremento de la viscosidad del sistema (espesamiento) y/o a un comportamiento reológico no-Newtoniano. Este comportamiento no-Newtoniano se caracteriza porque la viscosidad del sistema es dependiente de la cizalla que se aplique al material (comportamiento pseudoplástico) y/o el tiempo que se aplique una cizalla constante (comportamiento tixotrópico). También se puede generar en el sistema una fuerza de gel que es la fuerza por debajo de la cual la suspensión se comporta como un sólido elástico y permite mantener en suspensión estable las partículas dispersas.

El término “lixiviación”, en la presente invención, se refiere a la disolución de parte de los cationes de la estructura del sólido usado como soporte como consecuencia del tratamiento con un ácido. En especial, se refiere a la disolución de los cationes octaédricos, en particular aluminio y/o magnesio, de la estructura de un filosilicato pseudolaminar, sepiolita o atapulgita.

El término “fotocatalizador” o “fotocatalítico” se refiere a un catalizador capaz de generar pares electrón-hueco al incidir sobre él fotones. Estos pares provocan que nuevos electrones entren en la capa conductora y generan radicales libres OH en la superficie del fotocatalizador en presencia de aire y agua. Estos radicales comienzan reacciones REDOX secundarias capaces de oxidar compuestos orgánicos volátiles (COVs) e inorgánicos (NOx) y descomponerlos a CO_2, H_2O, SO_2 y N_2. El fotocatalizador más conocido y utilizado es el TiO_2, aunque no es el único; otros compuestos como ZnO, CdS, Fe_2O_3, Feo y ZnS también pueden actuar como fotocatalizadores. Estos fotocatalizadores pueden funcionar directamente o bien sobre un soporte especial que facilite/favorezca el proceso, mejorando el comportamiento final. Los soportes más utilizados son alúmina, silicatos, arcillas, etc.

El término “cemento” se refiere a un conglomerante hidráulico, es decir, un material inorgánico finamente molido que, amasado con agua forma una pasta que fragua y endurece por medio de reacciones y procesos de hidratación y que, una vez endurecido, conserva su resistencia y estabilidad incluso bajo el agua. Están formados, básicamente, por mezclas de caliza, arcilla y yeso, aunque pueden contener otras adiciones como puzolanas naturales, escorias de alto horno, caliza, humo de sílice, cenizas volantes, etc. La norma UNE-EN 197 recoge la práctica totalidad de tipos de cemento.

El término “mortero u hormigón (de cemento)” se refiere a la mezcla de un tipo de cemento con arena o grava de diferentes granulometrías. La arena y la grava actúan como componentes estabilizadores de volumen, hacen de relleno y disminuyen notablemente la retracción. Otros aditivos podrían ser necesarios para un correcto diseño del mortero y el hormigón, como reductores de agua, aireantes, etc…

El término “mortero de cal” se refiere a una mezcla de cal (óxido de calcio), arena y agua, pudiendo hacerse el amasado a mano (debido a que es un material muy tradicional) o en máquinas amasadoras. El proceso de fraguado y endurecimiento varía según se utilice cal aérea o cal hidráulica. La cal aérea se compone principalmente de óxido e hidróxido de calcio y sufre un endurecimiento lento al contacto con el aire por acción del CO_2 atmosférico. La cal aérea debe cumplir un criterio de calidad que se ajuste a la normativa europea UNE-EN 459. La cal hidráulica se obtiene por calcinación de una mezcla de calcita y minerales arcillosos. En el mortero de cal hidráulica, en los primeros días después de la puesta en obra, solamente se transforma en carbonato cálcico el exceso de cal libre. El resto reacciona formando hidrosilicato cálcico o gel CSH, responsable de la mayor resistencia que se obtiene en la cal hidráulica. La arena es el componente estabilizador de volumen, hace de relleno y disminuye notablemente la retracción.

El término “yeso” se refiere a un material de construcción preparado a partir de una roca natural denominada aljez (sulfato de calcio dihidrato: $CaSO_4 \cdot 2H_2O$), mediante deshidratación, al que puede añadirse en fábrica determinadas adiciones de otras sustancias químicas para modificar sus características de fraguado, resistencia, adherencia, retención de agua y densidad, que una vez amasado con agua, puede

ser utilizado directamente. También, se emplea para la elaboración de materiales prefabricados. El yeso, como producto industrial, es sulfato de calcio hemihidrato ($CaSO_4 \cdot ½H_2O$), también llamado vulgarmente "yeso cocido". Se pueden diferenciar 3 tipos de yeso diferente en construcción: negro, blanco y rojo. .El yeso negro es un material muy utilizado en construcción, contiene más impurezas que el yeso blanco, es de color grisáceo, y con él se da una primera capa de enlucido en las paredes interiores de las edificaciones. El yeso blanco es un material muy utilizado en construcción, contiene pocas impurezas, menos que el yeso negro, es de color blanco, y con él se da la última capa de enlucido, o capa de "acabado", en las paredes de las edificaciones. El yeso rojo es un material muy apreciado en restauración, contiene pocas impurezas, menos que el yeso negro, es de color rojizo, y con él se da la última capa de enlucido, o capa de "acabado", en los paramentos de las edificaciones.

El término “pintura” se refiere a un producto fluido que, aplicado sobre una superficie en capas relativamente delgadas, se transforma al cabo del tiempo en una película sólida que se adhiere a dicha superficie, de tal forma que recubre, protege y decora el elemento sobre el que se ha aplicado. Existen multitud de tipos de pinturas, unas en base agua, otras en base solvente y otras en base aceites. Suelen contener una serie de adiciones, entre las que destacan el $CaCO_3$ y el TiO_2.

El término “recubrimiento sol-gel” se refiere al desarrollo de películas delgadas sintetizadas por la tecnología sol-gel (a partir de una disolución, obtener un gel tras un proceso de polimerización). Como ejemplo de recubrimiento sol-gel se pueden citar entre otros los que utilizan alcóxidos de silicio (tetraetilortosilano, metiltrietoxisilano, etc.) como precursores de la reacción. Estos precursores una vez disueltos en alcohol se hidrolizan en agua para formar sus respectivos silanos y posteriormente experimentan la reacción de condensación tal y como se muestra en las siguientes reacciones:

1) Reacción de hidrólisis

$$Si(OC_2H_5)_4 \xrightarrow{H_2O} Si(OH)_4 + EtOH$$

2) Reacción de condensación

$$\equiv Si - OH + \equiv Si - OH \rightarrow \equiv Si - O - Si \equiv + H_2O$$

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente, que además comprende después de la etapa (iii) la siguiente etapa:
iv) separación sólido/líquido del soporte con las partículas de TiO_2 del líquido de la dispersión, y posterior eliminación del agua residual que quede en el soporte con las partículas de TiO_2 mediante secado a presión atmosférica, a baja presión o a vacío.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente, donde la de separación sólido/líquido del soporte con las partículas de TiO_2 se realiza mediante una filtración, preferiblemente donde la separación sólido/líquido del soporte con las partículas de TiO_2 se realiza mediante una filtración utilizando equipos de filtración seleccionados de filtros prensa, filtros de banda de presión, filtros de banda de vacío, filtros rotativos de vacío y filtros Nucha.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente, donde el soporte es un filosilicato pseudolaminar.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente, donde el soporte es esencialmente sepiolita.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente, donde el soporte es esencialmente sepiolita y la sepiolita es sepiolita de grado reológico.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente, donde el soporte es esencialmente atapulgita.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente, donde el soporte es esencialmente atapulgita y la atapulgita es atapulgita de grado reológico.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente, donde las partículas de TiO_2 que comprende el aditivo son de fase anatasa, fase rutilo, fase brookita o una mezcla de las mismas.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente, donde las partículas de TiO_2 que comprende el aditivo son de fase anatasa.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente, donde la dispersión del soporte en agua se ajusta a una concentración del 2 al 30% en peso.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente, donde la dispersión del soporte en agua se ajusta a una concentración del 2% al 15% en peso.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente, donde la dispersión del soporte en agua se realiza a alta cizalla.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente, donde la dispersión del soporte en agua a alta cizalla se realiza con agitadores mecánicos donde la velocidad periférica es mayor de 10 m/s.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente, donde el soporte se activa mediante la adición de un ácido que lixivia entre el 5% y el 25% de los cationes magnesio de la estructura de la sepiolita.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente, donde el soporte se activa mediante la adición de un ácido que lixivia entre el 5% y el 33% de los cationes magnesio/aluminio de la estructura de la atapulgita.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente, donde el ácido es un ácido orgánico o inorgánico, preferiblemente un ácido inorgánico de pK_a menor a 4.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente, donde el ácido se selecciona de ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico y sus mezclas.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente, donde el pH resultante tras la adición del ácido es menor a 5, preferiblemente donde el pH resultante tras la adición del ácido es menor o igual a 3.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente, donde el tratamiento ácido se lleva a cabo a una temperatura inferior a 350 ºC.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente, donde el tratamiento ácido se lleva a cabo a una temperatura entre 10 ºC y 100 ºC.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente, donde el tratamiento ácido se lleva a cabo durante un tiempo entre 5 minutos y 5 horas, preferiblemente donde el tratamiento ácido se lleva a cabo durante un tiempo entre 10 minutos y 30 minutos.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente, donde las partículas de TiO_2 se adicionan a la dispersión del soporte activado con ácido en forma de polvo seco o como una dispersión en agua.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente, donde cuando las partículas de TiO_2 se adicionan como una dispersión en agua, la dispersión en agua tiene una concentración de partículas de TiO_2 de entre el 2% y el 30% en peso de partículas de TiO_2.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente, donde cuando las partículas de TiO_2 se adicionan como una dispersión en agua, la dispersión en agua tiene una concentración de partículas de TiO_2 de entre el 4% y el 10% en peso de partículas de TiO_2.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente, , donde la cantidad de partículas de TiO_2 adicionada en la etapa (iii) a la dispersión del soporte activado con ácido se ajusta para que la concentración en peso del TiO_2 del aditivo sea de entre el 5% y el 75% en peso de TiO_2.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente, donde la cantidad de partículas de TiO_2 adicionada en la etapa (iii) a la dispersión del soporte activado con ácido se ajusta para que la concentración en peso del TiO_2 del aditivo sea de entre el 15% y el 50% en peso de TiO_2.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente, donde la dispersión del soporte activado con ácido y las partículas de TiO_2 se someten a una agitación y dispersión en condiciones de alta cizalla durante un tiempo de entre 2 y 60 minutos.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente, donde la dispersión del soporte activado con ácido y las partículas de TiO_2 se someten a una agitación y dispersión en condiciones de alta cizalla durante un tiempo de entre 5 y 20 minutos.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente, donde la dispersión a alta cizalla se realiza con agitadores mecánicos capaces de alcanzar una velocidad periférica igual o mayor de 10 m/s.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente, donde el soporte tiene una concentración superior al 50% en peso de sepiolita y/o atapulgita.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente, donde el soporte tiene una concentración superior al 85% en peso de sepiolita y/o atapulgita.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente, donde el soporte tiene un tamaño de partícula medio inferior a 150 µm, preferiblemente donde el soporte tiene un tamaño de partícula medio inferior a 44 µm.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente, donde las partículas de TiO_2 que se dispersan en la etapa (iii) tienen un tamaño de partícula medio inferior a 1 µm, preferiblemente donde las partículas de TiO_2 que se dispersan en la etapa (iii) tienen un tamaño de partícula medio inferior a 100 nm.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente:
- donde el soporte es esencialmente sepiolita, preferiblemente donde la sepiolita es sepiolita de grado reológico;
- donde el soporte tiene una concentración superior al 85% en peso de sepiolita; y
- donde el soporte tiene un tamaño de partícula medio inferior a 44 µm.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente:
- donde el soporte es esencialmente sepiolita, preferiblemente donde la sepiolita es sepiolita de grado reológico;
- donde el soporte tiene una concentración superior al 85% en peso de sepiolita;
- donde el soporte tiene un tamaño de partícula medio inferior a 44 µm; y
- donde las partículas de TiO_2 que se dispersan en la etapa (iii) tienen un tamaño de partícula medio inferior a 100 nm.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente:
- donde el soporte es esencialmente atapulgita, preferiblemente donde la atapulgita es atapulgita de grado reológico;
- donde el soporte tiene una concentración superior al 85% en peso de atapulgita; y
- donde el soporte tiene un tamaño de partícula medio inferior a 44 µm.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente:
- donde el soporte es esencialmente atapulgita, preferiblemente donde la atapulgita es atapulgita de grado reológico;
- donde el soporte tiene una concentración superior al 85% en peso de atapulgita;
- donde el soporte tiene un tamaño de partícula medio inferior a 44 µm; y
- donde las partículas de TiO_2 que se dispersan en la etapa (iii) tienen un tamaño de partícula medio inferior a 100 nm.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente:
- que además comprende después de la etapa (iii) la siguiente etapa:
iv) separación sólido/líquido del soporte con las partículas de TiO_2 del líquido de la dispersión, y posterior eliminación del agua residual que quede en el soporte con las partículas de TiO_2 mediante secado a presión atmosférica, a baja presión o a vacío; y

- donde el soporte es esencialmente sepiolita, preferiblemente donde la sepiolita es sepiolita de grado reológico.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente:
- que además comprende después de la etapa (iii) la siguiente etapa:
iv) separación sólido/líquido del soporte con las partículas de TiO_2 del líquido de la dispersión, y posterior eliminación del agua residual que quede en el soporte con las partículas de TiO_2 mediante secado a presión atmosférica, a baja presión o a vacío; y
- donde el soporte es esencialmente atapulgita, preferiblemente donde la atapulgita es atapulgita de grado reológico.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente:
- que además comprende después de la etapa (iii) la siguiente etapa:
iv) separación sólido/líquido del soporte con las partículas de TiO_2 del líquido de la dispersión, y posterior eliminación del agua residual que quede en el soporte con las partículas de TiO_2 mediante secado a presión atmosférica, a baja presión o a vacío;
- donde el soporte es esencialmente sepiolita, preferiblemente donde la sepiolita es sepiolita de grado reológico;
- donde el soporte tiene una concentración superior al 85% en peso de sepiolita; y
- donde el soporte tiene un tamaño de partícula medio inferior a 44 µm.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente:
- que además comprende después de la etapa (iii) la siguiente etapa:
iv) separación sólido/líquido del soporte con las partículas de TiO_2 del líquido de la dispersión, y posterior eliminación del agua residual que quede en el soporte con las partículas de TiO_2 mediante secado a presión atmosférica, a baja presión o a vacío;
- donde el soporte es esencialmente atapulgita, preferiblemente donde la atapulgita es atapulgita de grado reológico;
- donde el soporte tiene una concentración superior al 85% en peso de atapulgita; y
- donde el soporte tiene un tamaño de partícula medio inferior a 44 µm.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente:

- que además comprende después de la etapa (iii) la siguiente etapa:
iv) separación sólido/líquido del soporte con las partículas de TiO_2 del líquido de la dispersión, y posterior eliminación del agua residual que quede en el soporte con las partículas de TiO_2 mediante secado a presión atmosférica, a baja presión o a vacío;
- donde el soporte es esencialmente sepiolita, preferiblemente donde la sepiolita es sepiolita de grado reológico; y
- donde las partículas de TiO_2 que comprende el aditivo son de fase anatasa.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente:
- que además comprende después de la etapa (iii) la siguiente etapa:
iv) separación sólido/líquido del soporte con las partículas de TiO_2 del líquido de la dispersión, y posterior eliminación del agua residual que quede en el soporte con las partículas de TiO_2 mediante secado a presión atmosférica, a baja presión o a vacío;
- donde el soporte es esencialmente atapulgita, preferiblemente donde la atapulgita es atapulgita de grado reológico; y
- donde las partículas de TiO_2 que comprende el aditivo son de fase anatasa.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente:
- que además comprende después de la etapa (iii) la siguiente etapa:
iv) separación sólido/líquido del soporte con las partículas de TiO_2 del líquido de la dispersión, y posterior eliminación del agua residual que quede en el soporte con las partículas de TiO_2 mediante secado a presión atmosférica, a baja presión o a vacío;
- donde el soporte es esencialmente sepiolita, preferiblemente donde la sepiolita es sepiolita de grado reológico;
- donde las partículas de TiO_2 que comprende el aditivo son de fase anatasa; y
- donde la dispersión del soporte en agua se ajusta a una concentración del 2% al 15% en peso.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente:
- que además comprende después de la etapa (iii) la siguiente etapa:
iv) separación sólido/líquido del soporte con las partículas de TiO_2 del líquido de la dispersión, y posterior eliminación del agua residual que quede en el soporte con

las partículas de TiO_2 mediante secado a presión atmosférica, a baja presión o a vacío;

- donde el soporte es esencialmente atapulgita, preferiblemente donde la atapulgita es atapulgita de grado reológico;
- donde las partículas de TiO_2 que comprende el aditivo son de fase anatasa; y
- donde la dispersión del soporte en agua se ajusta a una concentración del 2% al 15% en peso.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente:

- que además comprende después de la etapa (iii) la siguiente etapa:

iv) separación sólido/líquido del soporte con las partículas de TiO_2 del líquido de la dispersión, y posterior eliminación del agua residual que quede en el soporte con las partículas de TiO_2 mediante secado a presión atmosférica, a baja presión o a vacío;

- donde el soporte es esencialmente sepiolita, preferiblemente donde la sepiolita es sepiolita de grado reológico;
- donde las partículas de TiO_2 que comprende el aditivo son de fase anatasa;
- donde la dispersión del soporte en agua se ajusta a una concentración del 2% al 15% en peso; y
- donde la dispersión en agua se realiza a alta cizalla con agitadores mecánicos donde la velocidad periférica es mayor de 10 m/s.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente:

- que además comprende después de la etapa (iii) la siguiente etapa:

iv) separación sólido/líquido del soporte con las partículas de TiO_2 del líquido de la dispersión, y posterior eliminación del agua residual que quede en el soporte con las partículas de TiO_2 mediante secado a presión atmosférica, a baja presión o a vacío;

- donde el soporte es esencialmente atapulgita, preferiblemente donde la atapulgita es atapulgita de grado reológico;
- donde las partículas de TiO_2 que comprende el aditivo son de fase anatasa;
- donde la dispersión del soporte en agua se ajusta a una concentración del 2% al 15% en peso; y
- donde la dispersión en agua se realiza a alta cizalla con agitadores mecánicos donde la velocidad periférica es mayor de 10 m/s.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente:

- que además comprende después de la etapa (iii) la siguiente etapa:

iv) separación sólido/líquido del soporte con las partículas de TiO_2 del líquido de la dispersión, y posterior eliminación del agua residual que quede en el soporte con las partículas de TiO_2 mediante secado a presión atmosférica, a baja presión o a vacío;

- donde el soporte es esencialmente sepiolita, preferiblemente donde la sepiolita es sepiolita de grado reológico;

- donde las partículas de TiO_2 que comprende el aditivo son de fase anatasa;

- donde la dispersión del soporte en agua se ajusta a una concentración del 2% al 15% en peso;

- donde la dispersión en agua se realiza a alta cizalla con agitadores mecánicos donde la velocidad periférica es mayor de 10 m/s;

- donde el soporte se activa mediante la adición de un ácido que lixivia entre el 5% y el 25% de los cationes magnesio de la estructura de la sepiolita;

- donde el ácido se selecciona de ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico y sus mezclas;

- donde el pH resultante tras la adición del ácido es menor o igual a 3;

- donde el tratamiento ácido se lleva a cabo a una temperatura entre 10 ºC y 100 ºC; y

- donde el tratamiento ácido se lleva a cabo durante un tiempo entre 10 minutos y 30 minutos.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente:

- que además comprende después de la etapa (iii) la siguiente etapa:

iv) separación sólido/líquido del soporte con las partículas de TiO_2 del líquido de la dispersión, y posterior eliminación del agua residual que quede en el soporte con las partículas de TiO_2 mediante secado a presión atmosférica, a baja presión o a vacío;

- donde el soporte es esencialmente atapulgita, preferiblemente donde la atapulgita es atapulgita de grado reológico;

- donde las partículas de TiO_2 que comprende el aditivo son de fase anatasa;

- donde la dispersión del soporte en agua se ajusta a una concentración del 2% al 15% en peso;

- donde la dispersión en agua se realiza a alta cizalla con agitadores mecánicos donde la velocidad periférica es mayor de 10 m/s;
- donde el soporte se activa mediante la adición de un ácido que lixivia entre el 5% y el 33% de los cationes magnesio/aluminio de la estructura de la atapulgita;
- donde el ácido se selecciona de ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico y sus mezclas;
- donde el pH resultante tras la adición del ácido es menor o igual a 3;
- donde el tratamiento ácido se lleva a cabo a una temperatura entre 10 ºC y 100 ºC; y
- donde el tratamiento ácido se lleva a cabo durante un tiempo entre 10 minutos y 30 minutos.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente:
- que además comprende después de la etapa (iii) la siguiente etapa:
iv) separación sólido/líquido del soporte con las partículas de TiO_2 del líquido de la dispersión, y posterior eliminación del agua residual que quede en el soporte con las partículas de TiO_2 mediante secado a presión atmosférica, a baja presión o a vacío;
- donde el soporte es esencialmente sepiolita, preferiblemente donde la sepiolita es sepiolita de grado reológico;
- donde las partículas de TiO_2 que comprende el aditivo son de fase anatasa;
- donde la dispersión del soporte en agua se ajusta a una concentración del 2% al 15% en peso;
- donde la dispersión en agua se realiza a alta cizalla con agitadores mecánicos donde la velocidad periférica es mayor de 10 m/s;
- donde el soporte se activa mediante la adición de un ácido que lixivia entre el 5% y el 25% de los cationes magnesio de la estructura de la sepiolita;
- donde el ácido se selecciona de ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico y sus mezclas;
- donde el pH resultante tras la adición del ácido es menor o igual a 3;
- donde el tratamiento ácido se lleva a cabo a una temperatura entre 10 ºC y 100 ºC;
- donde el tratamiento ácido se lleva a cabo durante un tiempo entre 10 minutos y 30 minutos;

- donde las partículas de TiO_2 se adicionan a la dispersión del soporte activado con ácido en forma de polvo seco o como una dispersión en agua;
- donde cuando las partículas de TiO_2 se adicionan como una dispersión en agua, la dispersión en agua tiene una concentración de partículas de TiO_2 de entre el 4% y el 10% en peso de partículas de TiO_2;
- donde la cantidad de partículas de TiO_2 adicionada en la etapa (iii) a la dispersión del soporte activado con ácido se ajusta para que la concentración en peso del TiO_2 del aditivo sea de entre el 15% y el 50% en peso de TiO_2;
-donde la dispersión del soporte activado con ácido y las partículas de TiO_2 se someten a una agitación y dispersión en condiciones de alta cizalla durante un tiempo de entre 5 y 20 minutos; y
- donde la dispersión a alta cizalla se realiza con agitadores mecánicos capaces de alcanzar una velocidad periférica igual o mayor de 10 m/s.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente:
- que además comprende después de la etapa (iii) la siguiente etapa:
iv) separación sólido/líquido del soporte con las partículas de TiO_2 del líquido de la dispersión, y posterior eliminación del agua residual que quede en el soporte con las partículas de TiO_2 mediante secado a presión atmosférica, a baja presión o a vacío;
- donde el soporte es esencialmente atapulgita, preferiblemente donde la atapulgita es atapulgita de grado reológico;
- donde las partículas de TiO_2 que comprende el aditivo son de fase anatasa;
- donde la dispersión del soporte en agua se ajusta a una concentración del 2% al 15% en peso;
- donde la dispersión en agua se realiza a alta cizalla con agitadores mecánicos donde la velocidad periférica es mayor de 10 m/s;
- donde el soporte se activa mediante la adición de un ácido que lixivia entre el 5% y el 33% de los cationes magnesio/aluminio de la estructura de la atapulgita;
- donde el ácido se selecciona de ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico y sus mezclas;
- donde el pH resultante tras la adición del ácido es menor o igual a 3;
- donde el tratamiento ácido se lleva a cabo a una temperatura entre 10 ºC y 100 ºC;

- donde el tratamiento ácido se lleva a cabo durante un tiempo entre 10 minutos y 30 minutos;
- donde las partículas de TiO_2 se adicionan a la dispersión del soporte activado con ácido en forma de polvo seco o como una dispersión en agua;
- donde cuando las partículas de TiO_2 se adicionan como una dispersión en agua, la dispersión en agua tiene una concentración de partículas de TiO_2 de entre el 4% y el 10% en peso de partículas de TiO_2;
- donde la cantidad de partículas de TiO_2 adicionada en la etapa (iii) a la dispersión del soporte activado con ácido se ajusta para que la concentración en peso del TiO_2 del aditivo sea de entre el 15% y el 50% en peso de TiO_2;
- donde la dispersión del soporte activado con ácido y las partículas de TiO_2 se someten a una agitación y dispersión en condiciones de alta cizalla durante un tiempo de entre 5 y 20 minutos; y
- donde la dispersión a alta cizalla se realiza con agitadores mecánicos capaces de alcanzar una velocidad periférica igual o mayor de 10 m/s.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente:
- que además comprende después de la etapa (iii) la siguiente etapa:
iv) separación sólido/líquido del soporte con las partículas de TiO_2 del líquido de la dispersión, y posterior eliminación del agua residual que quede en el soporte con las partículas de TiO_2 mediante secado a presión atmosférica, a baja presión o a vacío;
- donde el soporte es esencialmente sepiolita, preferiblemente donde la sepiolita es sepiolita de grado reológico;
- donde las partículas de TiO_2 que comprende el aditivo son de fase anatasa;
- donde la dispersión del soporte en agua se ajusta a una concentración del 2% al 15% en peso;
- donde la dispersión en agua se realiza a alta cizalla con agitadores mecánicos donde la velocidad periférica es mayor de 10 m/s;
- donde el soporte se activa mediante la adición de un ácido que lixivia entre el 5% y el 25% de los cationes magnesio de la estructura de la sepiolita;
- donde el ácido se selecciona de ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico y sus mezclas;
- donde el pH resultante tras la adición del ácido es menor o igual a 3;

- donde el tratamiento ácido se lleva a cabo a una temperatura entre 10 ºC y 100 ºC;
- donde el tratamiento ácido se lleva a cabo durante un tiempo entre 10 minutos y 30 minutos;
- donde las partículas de TiO_2 se adicionan a la dispersión del soporte activado con ácido en forma de polvo seco o como una dispersión en agua;
- donde cuando las partículas de TiO_2 se adicionan como una dispersión en agua, la dispersión en agua tiene una concentración de partículas de TiO_2 de entre el 4% y el 10% en peso de partículas de TiO_2;
- donde la cantidad de partículas de TiO_2 adicionada en la etapa (iii) a la dispersión del soporte activado con ácido se ajusta para que la concentración en peso del TiO_2 del aditivo sea de entre el 15% y el 50% en peso de TiO_2;
-donde la dispersión del soporte activado con ácido y las partículas de TiO_2 se someten a una agitación y dispersión en condiciones de alta cizalla durante un tiempo de entre 5 y 20 minutos;
- donde la dispersión a alta cizalla se realiza con agitadores mecánicos capaces de alcanzar una velocidad periférica igual o mayor de 10 m/s;
- donde el soporte tiene un tamaño de partícula medio inferior a 44 µm; y
- donde las partículas de TiO_2 que se dispersan en la etapa (iii) tienen un tamaño de partícula medio inferior a 100 nm.

En otra realización, la invención se refiere al proceso descrito anteriormente:
- que además comprende después de la etapa (iii) la siguiente etapa:
iv) separación sólido/líquido del soporte con las partículas de TiO_2 del líquido de la dispersión, y posterior eliminación del agua residual que quede en el soporte con las partículas de TiO_2 mediante secado a presión atmosférica, a baja presión o a vacío;
- donde el soporte es esencialmente atapulgita, preferiblemente donde la atapulgita es atapulgita de grado reológico;
- donde las partículas de TiO_2 que comprende el aditivo son de fase anatasa;
- donde la dispersión del soporte en agua se ajusta a una concentración del 2% al 15% en peso;
- donde la dispersión en agua se realiza a alta cizalla con agitadores mecánicos donde la velocidad periférica es mayor de 10 m/s;

- donde el soporte se activa mediante la adición de un ácido que lixivia entre el 5% y el 33% de los cationes magnesio/aluminio de la estructura de la atapulgita;
- donde el ácido se selecciona de ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico y sus mezclas;
- donde el pH resultante tras la adición del ácido es menor o igual a 3;
- donde el tratamiento ácido se lleva a cabo a una temperatura entre 10 ºC y 100 ºC;
- donde el tratamiento ácido se lleva a cabo durante un tiempo entre 10 minutos y 30 minutos;
- donde las partículas de TiO_2 se adicionan a la dispersión del soporte activado con ácido en forma de polvo seco o como una dispersión en agua;
- donde cuando las partículas de TiO_2 se adicionan como una dispersión en agua, la dispersión en agua tiene una concentración de partículas de TiO_2 de entre el 4% y el 10% en peso de partículas de TiO_2;
- donde la cantidad de partículas de TiO_2 adicionada en la etapa (iii) a la dispersión del soporte activado con ácido se ajusta para que la concentración en peso del TiO_2 del aditivo sea de entre el 15% y el 50% en peso de TiO_2;
- donde la dispersión del soporte activado con ácido y las partículas de TiO_2 se someten a una agitación y dispersión en condiciones de alta cizalla durante un tiempo de entre 5 y 20 minutos;
- donde la dispersión a alta cizalla se realiza con agitadores mecánicos capaces de alcanzar una velocidad periférica igual o mayor de 10 m/s;
- donde el soporte tiene un tamaño de partícula medio inferior a 44 µm; y
- donde las partículas de TiO_2 que se dispersan en la etapa (iii) tienen un tamaño de partícula medio inferior a 100 nm.

En otra realización, la invención se refiere a la composición descrita anteriormente, donde la composición es cemento, preferiblemente donde la composición es cemento que comprende entre un 0,1% y un 15% en peso del aditivo, y preferiblemente entre 1,0% y 6% en peso del aditivo.

En otra realización, la invención se refiere a la composición descrita anteriormente, donde la composición es mortero u hormigón, preferiblemente donde la composición es mortero u hormigón que comprende entre un 0,1% y un 15% en

peso del aditivo sobre peso del ligante, y preferiblemente entre 1,0% y 6% en peso del aditivo sobre peso del ligante.

En otra realización, la invención se refiere a la composición descrita anteriormente, donde la composición es mortero de cal o mortero mixto, preferiblemente donde la composición es mortero de cal o mortero mixto que comprende entre un 0,1% y un 15% en peso del aditivo sobre peso del ligante, y preferiblemente entre 1,0% y 6% en peso del aditivo sobre peso del ligante.

En otra realización, la invención se refiere a la composición descrita anteriormente, donde la composición es yeso, preferiblemente donde la composición es yeso que comprende entre un 0,1% y un 15% en peso del aditivo sobre peso del ligante, y preferiblemente entre 1,0% y 6% en peso del aditivo sobre peso del ligante.

En otra realización, la invención se refiere a la composición descrita anteriormente, donde la composición es pintura, preferiblemente pintura para su uso en exteriores.

En otra realización, la invención se refiere a la composición descrita anteriormente, donde la composición es pintura que comprende entre un 0,1% y un 10% en peso del aditivo, y preferiblemente entre 0,5% y 4% en peso del aditivo.

En otra realización, la invención se refiere a la composición descrita anteriormente, donde la composición es pintura para su uso en exteriores que comprende entre un 0,1% y un 10% en peso del aditivo, y preferiblemente entre 0,5% y 4% en peso del aditivo.

En otra realización, la invención se refiere a la composición descrita anteriormente, donde la composición es recubrimiento sol-gel, preferiblemente donde la composición es recubrimiento sol-gel que comprende entre un 0,1% y un 15% en peso del aditivo, y preferiblemente entre 1,0% y 6% en peso del aditivo.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

El objetivo de la invención se centra en solucionar los problemas encontrados en el estado de la técnica asociados a la aglomeración de las partículas de TiO_2,

principalmente a escala nanométrica, como consecuencia de su elevada actividad superficial mediante un proceso sencillo y fácilmente escalable a nivel industrial que permita potenciar su actividad fotocatalítica.

La presente invención se refiere a un proceso de obtención de un aditivo fotocatalítico constituido principalmente por partículas de TiO_2 homogéneamente dispersas en una arcilla del tipo de los filosilicatos pseudolaminares (sepiolita y/o atapulgita). Asimismo, la invención se refiere al uso del aditivo fotocatalítico conteniendo las partículas de TiO_2 obtenido por este procedimiento como aditivos fotocatalíticos en materiales para conferirles características de autolimpieza, descontaminación y desinfección, que son activos incluso en ausencia de humedad ambiental.

La obtención de partículas de TiO_2 homogéneamente dispersas objeto de la presente invención, se basa en el uso de una arcilla como soporte, seleccionada del grupo de los filosilicatos pseudolaminares. De acuerdo con la invención, la arcilla utilizada como soporte es sepiolita o atapulgita (también denominada paligorskita). Para el objeto de esta invención es preferible utilizar la arcilla molida con un tamaño de partícula lo más fino posible para incrementar la superficie accesible para el soporte de las partículas de TiO_2 Normalmente la arcilla está molida hasta un tamaño de partícula inferior a 150 micrómetros, y preferentemente inferior a 44 micrómetros. Una realización de esta invención especialmente ventajosa es cuando el tamaño de partícula de la arcilla es inferior a 5 micrómetros. Puede utilizarse productos de sepiolita y atapulgita obtenidos por procesos de molienda en seco o en húmedo habitualmente utilizados para la molienda y reducción del tamaño de partícula de arcillas como, por ejemplo, usando molinos de impacto o molinos de bolas. También pueden utilizarse productos de estas arcillas obtenidos por especiales procesos de micronización en húmedo, que producen la separación de las partículas elementales de la arcilla, sin romper su estructura, y que permite exponer al máximo su superficie externa. Ejemplos de estos productos son productos de sepiolita y atapulgita de grado reológico obtenidos de acuerdo a los procesos descritos en las patentes EP0170299, EP0454222 y EP0170299).

La sepiolita es químicamente un silicato magnésico hidratado con morfología acicular y fórmula ideal: $[Si_{12}O_{30}Mg_8(OH)_4(OH_2)^{\cdot}_4]^{\cdot}(H_2O)_8$. La estructura de la

sepiolita es similar al de la atapulgita o paligorskita. La atapulgita se diferencia de la sepiolita en que su celda unidad es ligeramente menor y en que parte de los cationes magnesio han sido sustituidos fundamentalmente por cationes aluminio, con menores contenidos de otros cationes como hierro. La fórmula ideal de la atapulgita es: $[Si_8O_{20}(Al_2Mg_2)(OH)_2(OH_2)_4]^{-}(H_2O)_4$. La sustitución isomorfa de los cationes Al^{3+} y Mg^{2+} o incluso los de Si^{4+} de la estructura del silicato por otros cationes pueden dar lugar a una pequeña carga negativa en la estructura del silicato de la sepiolita y atapulgita, que se compensa adsorbiendo cationes. Como consecuencia de estas sustituciones isomorfas, estas arcillas presentan una capacidad de intercambio catiónico (CEC) intermedia entre el caolín y las esmectitas, y, además, su composición química se separa de la composición de la fórmula ideal. La CEC de la sepiolita y atapulgita varía dependiendo de su composición entre 3 y 45 miliequivalentes/100g. La sustitución de los cationes octaédricos en la estructura del silicato da lugar a las distintas variedades de sepiolita y atapulgita. En el caso de la atapulgita, los cationes que pueden aparecer sustituyendo al aluminio y magnesio son el manganeso, manganeso y hierro, manganeso y zinc o sodio y hierro mientras que en el caso de la sepiolita se pueden encontrar ocasionalmente en la naturaleza variedades de sepiolita ferrica o xilotilo, sódica o loughlinita, niqueloférrica o falcondoita, alumínica y manganésica.

La estructura de estos filosilicatos pseudolaminares, cuya morfología es acicular o microfibrosa, está formada por dos cadenas paralelas de sílice unidas por átomos de oxígeno a una capa central de octaedros de aluminio y/o magnesio. Estas cadenas compuestas por tetraedros de sílice se invierten cada seis unidades en el caso de la sepiolita y cada cuatro en el de la atapulgita dando lugar a discontinuidades en las capas octaédricas que originan canales, denominados zeolíticos, orientados en la dirección del eje c de las partículas aciculares, con unas dimensiones de 3,7 x 10,6 Å para la sepiolita y de 3,7 x 6,4 Å para la atapulgita. Como consecuencia de esta estructura, la sepiolita y atapulgita adsorben agua (agua zeolítica) y otros compuestos (dependiendo el tamaño y polaridad de la molécula) no sólo sobre su superficie externa si no también en el interior de los canales zeolíticos.

Estas arcillas presentan una elevada superficie específica debido a su hábito elongado, alta porosidad y su pequeño tamaño de partícula. La superficie específica total (externa e interna) de estas arcillas, calculada mediante modelos teóricos, es

de aproximadamente 900 m^2/g: 400 m^2/g de área externa y 500 m^2/g de interna en la sepiolita y 300 m^2/g de área externa y 600 m^2/g de interna en la atapulgita. Sin embargo, el área superficial de estas arcillas accesible a los diferentes compuestos o adsorbatos depende de su tamaño y polaridad, que determinan la capacidad de penetración de las moléculas en los poros y canales de la arcilla. Por ejemplo, la superficie BET accesible a N_2 es de más de 300 m^2/g en el caso de la sepiolita y de unos 150 m^2/g en la atapulgita.

Estas arcillas presentan una alta densidad de grupos silanoles (-SiOH) en su superficie externa que se originan en los bordes de las capas de tetraedros de sílice. Estos grupos silanoles se disponen tapizando la superficie externa de estas arcillas y le confiere un alto grado de hidrofilicidad por su capacidad de adsorber moléculas de agua. Estos grupos silanoles pueden actuar como centros activos de adsorción, y pueden formar puentes de hidrógeno con diferentes moléculas.

La obtención de partículas soportadas y dispersas de TiO_2 puede realizarse empleando como soporte minerales de sepiolita o de atapulgita, o la combinación de ambos minerales. En la naturaleza los minerales de sepiolita y atapulgita pueden aparecer asociados con contenidos mayores o menores de otras arcillas o minerales. Para la obtención de productos con una actividad adecuada es preferible utilizar un mineral de partida que tenga al menos una concentración superior al 50% en sepiolita y/o atapulgita, y mejor una concentración superior al 85%, ya que la presencia de otras arcillas o minerales, como calcita, dolomita, feldespato, mica, cuarzo o esmectita, pueden influir en la dispersión del TiO_2 y por lo tanto, en las propiedades del producto final. Además, para conseguir una dispersión homogénea del TiO_2 en las fibras de estos filosilicatos pseudolaminares es recomendable utilizar como soporte un producto de sepiolita y atapulgita obtenido mediante un proceso previo de molienda y micronizado en húmedo tal y como se describe en la patente EP0170299, con el objetivo de purificar y desaglomerar los haces de partículas aciculares en los que se presentan estas arcillas en la naturaleza y obtener partículas microfibrosas individualizadas y manteniendo su relación de aspecto. El producto obtenido por el proceso anterior permite un mayor acceso de las partículas de TiO_2 a la superficie externa de la arcilla.

El procedimiento de la presente invención comprende una primera etapa de dispersión de la arcilla en medio acuoso. Para conseguir una adecuada dispersión de las partículas de sepiolita y/o atapulgita es preferible utilizar sistemas de agitación de alta cizalla para conseguir la mayor defibrilación posible de los haces de sepiolita y/o atapulgita. Ejemplo de los sistemas de agitación de alta cizalla son los agitadores mecánicos capaces de alcanzar una velocidad periférica de al menos 10 m/s.

Posteriormente a la etapa de dispersión de la arcilla, tiene lugar una etapa de activación de la arcilla en medio ácido para aumentar el número de centros ácidos superficiales de Lewis y Brönsted de la arcilla, en particular grupos silanoles (SiOH), producidos por la lixiviación de los cationes magnesio y aluminio localizados en los bordes de la estructura de la arcilla. Sobre esos centros activos se producirá el anclaje de las partículas de TiO_2 para obtener un soporte homogéneo sobre la superficie del filosilicato. Esta activación se realiza mediante la adición controlada de un ácido hasta que el pH final de la dispersión de arcilla sea inferior a 5 y preferentemente entre 1 y 3. La acidificación de la suspensión de arcilla produce la lixiviación de los cationes octaédricos (aluminio y/o magnesio) de la estructura del silicato de la arcilla. El porcentaje óptimo de activación de la arcilla se produce cuando se lixivia entre el 5% y el 25% de los cationes magnesio de la estructura de la sepiolita y entre el 5% y el 33% de los cationes magnesio/aluminio de la estructura de la atapulgita. Estos porcentajes máximos de activación corresponden a la lixiviación completa de los cationes situados en los bordes externos de la capa octaédrica de la arcilla. La lixiviación de porcentajes mayores de cationes octaédricos produce cambios estructurales que pueden llegar a la amorfización completa de la estructura para altos grados de lixiviación. Estos cambios estructurales como consecuencia de una lixiviación ácida excesiva producen además cambios en otras propiedades de la arcilla como, por ejemplo, la pérdida de propiedades reológicas. El tiempo y la temperatura de la etapa de activación ácida dependen del porcentaje de lixiviación de cationes que se quiera conseguir. Un tratamiento de activación típico se consigue mediante la adición de un ácido hasta un pH final de la dispersión de la arcilla entre 1 y 3, a una temperatura entre 10 ºC y 35 ºC durante un tiempo de 0,5 a 2 horas. El ácido puede ser cualquier ácido orgánico o inorgánico capaz de alcanzar el pH requerido de la dispersión como, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácido fosfórico.

Tras la etapa de activación ácida de la arcilla, se realiza la adición controlada de las partículas de óxido de titanio. Las partículas de óxido de titanio pueden adicionarse en sólido o, preferentemente en forma de una suspensión en agua preparada previamente. La dispersión de arcilla y TiO_2 se agita de forma adecuada para obtener una completa homogeneidad en la mezcla de arcilla y óxido de titanio. Para asegurar esta homogeneidad y dispersión es adecuado utilizar sistemas de agitación de alta cizalla, como por ejemplo agitación mecánica capaz de alcanzar una velocidad periférica de al menos 10 m/s. Es especialmente adecuado el uso de sistemas de dispersión de tipo rotor/estator, como molinos coloidales, o molinos de microbolas, para asegurar una adecuada dispersión de los agregados de arcilla y partículas de TiO_2. En esta etapa del proceso, además de la dispersión, se produce el anclaje de las nanopartículas de TiO_2 sobre los centros ácidos generados en la superficie de la arcilla por el tratamiento ácido.

Dependiendo de la aplicación a la que va destinada el aditivo fotocatalítico, la dispersión acuosa de arcilla y el óxido de titanio puede someterse a un proceso de filtrado y secado en una etapa posterior para obtener el producto en polvo.

El óxido de titanio puede adicionarse directamente en el proceso para su dispersión a alta cizalla, o puede sintetizarse en una etapa previa del proceso mediante tratamiento térmico de un precursor metálico en forma de sal o hidróxido. El óxido de titanio tiene que ser al menos de tamaño micrométrico, preferentemente submicrométrico o nanométrico, en una sus tres fases brookita, anatasa o rutilo. Preferentemente la fase de TiO_2 es anatasa, o combinación de anatasa con las otras fases, preferentemente rutilo.

En los procesos descritos hasta el momento en el estado de la técnica para el soporte de TiO_2 sobre sepiolita, se requiere normalmente un tratamiento térmico necesario para generar la fase de TiO_2 fotocatalíticamente activa, formar una espuma inorgánica mediante liofilización o para producir el plegamiento la estructura de la arcilla, lo que da lugar a la modificación de las propiedades y características de la arcilla usada como soporte.

El proceso que se utiliza en la presente invención se basa en soportar sobre el filosilicato pseudolaminar un TiO_2 previamente sintetizado. Por lo tanto, la arcilla mantiene sus propiedades reológicas y su capacidad de adsorción y absorción ya que no es necesario tratar térmicamente el producto soportado para generar la fase de TiO_2 fotocatalíticamente activa. La ausencia del tratamiento térmico de la arcilla resulta de especial importancia debido a que permite que el aditivo tenga actividad fotocatalítica incluso en ausencia de humedad ambiental dado que tanto la sepiolita como la atapulgita presentan agua adsorbida sobre la superficie que puede intervenir en la reacción de descomposición fotocatalítica.

Para conseguir una completa dispersión de las nanopartículas de TiO_2 y una homogénea distribución de éstas sobre las fibras de sepiolita o atapulgita, la mezcla de la arcilla y el óxido de titanio se realiza, preferentemente, a partir de la dispersión de la arcilla activada con una concentración del 2 al 30% de la arcilla en agua y de una dispersión en agua del TiO_2 con una concentración del 2 al 30% del TiO_2 en agua. Asimismo, la concentración de TiO_2 en el soporte (sepiolita o atapulgita) puede variar del 5 al 75% en peso en función de la densidad de partículas de TiO_2 que se quiera obtener sobre la superficie de las fibras de arcilla, y preferentemente del 10 al 50% en peso. El proceso de la presente invención permite que se puedan soportar sobre la arcilla concentraciones de TiO_2 de hasta el 75% en peso sin observar aglomeración. Sin embargo, desde el punto de vista de la relación coste/eficacia del producto final, teniendo en cuenta la actividad fotocatalítica, es preferible que la concentración de TiO_2 esté en el rango del 10 al 50% en peso.

Si se quiere obtener el producto final en forma de polvo seco, la dispersión de óxido titanio soportado sobre la arcilla se filtra, o separa mediante técnicas habituales de separación de sólido/líquido, antes de secar para obtener el producto final con las partículas de óxido de titanio homogéneamente distribuidas en la superficie de la arcilla. La separación sólido/líquido puede realizarse también, entre otros procedimientos conocidos en el estado del arte, por centrifugación o decantación, así como por evaporación directa mediante secado del agua de la dispersión a presión atmosférica o a baja presión o vacío. También pueden emplearse procesos de liofiliación mediante congelación y sublimación del agua en condiciones de baja presión.

Mediante el proceso anteriormente descrito es posible obtener un material compuesto formado por partículas de óxido de titanio homogéneamente monodispersas y ancladas sobre la superficie de la arcilla empleada como soporte, donde el tamaño de las partículas de TiO_2 puede llegar a ser de hasta 5 nm, dependiendo del tamaño del óxido de titanio empleado en el proceso. Se ha observado que el material obtenido potencia la eficacia del TiO_2 depositado sobre estas arcillas de superficie específica muy elevada, y es, por tanto, un material ventajoso para aplicaciones donde se utiliza el TiO_2 como, por ejemplo, aplicaciones fotocatalíticas o como opacificante.

En resumen, el procedimiento de la presente invención se basa en el soporte y anclaje de partículas de óxido de titanio sobre centros activos creados mediante tratamiento ácido en la superficie de filosilicatos pseudolaminares, en concreto sepiolita y atapulgita. Debido a la peculiar estructura de estas arcillas, y al proceso de generación de centros ácidos superficiales de Lewis y Brönsted, se obtienen de manera controlada dispersiones homogéneas de partículas de óxido de titanio con un tamaño de hasta 5 nm ancladas y soportadas de forma monodispersa y homogénea sobre la superficie de la arcilla, con un contenido en peso entre el 5% y el 75% de TiO_2, y preferentemente entre el 10% y el 50%. Este proceso permite solventar los problemas de aglomeración que tienen lugar en las partículas de TiO_2 y que se ven muy agravados cuando las partículas de TiO_2 son de escala nanométrica.

En cuanto a las propiedades fotocatalíticas, la dispersión homogénea de las partículas de TiO_2 en el soporte permite un mayor contacto entre éstas y el contaminante, también adsorbido sobre la superficie de la arcilla, por lo que se ve potenciado el efecto fotocatalítico al tener una mayor área de contacto. Además, debido a la estructura que presentan estas arcillas, el aditivo puede degradar la materia orgánica en ausencia de humedad ambiental utilizando como fuente de radicales OH el agua presente o fisisorbido en la estructura de la arcilla. La dispersión homogénea de partículas de óxido de titanio ancladas y soportadas sobre sepiolita o atapulgita permite, además, utilizar estos productos compuestos arcilla-TiO_2 para introducir estas partículas fotocataliticamente activas en otros sistemas como morteros o pinturas de una manera homogénea obteniendo mayor actividad que con óxido de titanio no soportado.

Tal y como se ha descrito, los filosilicatos pseudolaminares (sepiolita y atapulgita) usados como soporte de las nanopartículas de TiO_2 aportan una serie de ventajas a los productos fotocatalíticos convencionales. La actividad fotocatalítica del aditivo de la presente invención es significativamente mayor que la de los productos de TiO_2 existentes actualmente en el mercado debido a un efecto sinérgico entre las nanopartículas de TiO_2 y estas arcillas. Esta mayor actividad fotocatalítica permite que los porcentajes del producto obtenido por la presente invención que hay que añadir a las diferentes matrices sean inferiores a los de los productos de TiO_2 convencionales a igualdad de actividad.

En resumen, el incremento de la actividad fotocatalítica del aditivo de TiO_2 anclado y soportado sobre sepiolita y atapulgita respecto a utilizar únicamente partículas de TiO_2 se debe fundamentalmente a cinco fenómenos:

i) Dispersión homogénea de las nanopartículas de TiO_2 sobre la superficie de la sepiolita y atapulgita previamente tratadas con ácido para aumentar los centros ácidos de Lewis y Brönsted, sobre los que se anclan las partículas de TiO_2. La fotocatálisis es un proceso superficial, a mayor superficie específica mayor es la actividad del catalizador. El hecho de que las nanopartículas de TiO_2 estén fijadas y dispersas sobre la superficie de la sepiolita y atapulgita tratadas, evita que estas nanopartículas puedan aglomerarse formando grandes grupos de cientos o miles de nanopartículas. Estos grupos de nanopartículas tienen expuesta un área inferior que la de las nanopartículas individualizadas, perdiendo de este modo actividad fotocatalítica efectiva.

ii) La sepiolita y atapulgita, por sus características físico-químicas y elevada porosidad y superficie específica, son arcillas con alta capacidad de adsorción y absorción. Esta propiedad es fundamental en los procesos de descomposición fotocatalítica, ya que permite que el propio soporte del catalizador (sepiolita y atapulgita) atraiga y retenga los compuestos, por ejemplo contaminantes, que posteriormente degradará el fotocatalizador. De este modo se pone en íntimo contacto el catalizador con los compuestos que éste va a degradar, mejorando significativamente el proceso de difusión del contaminante al catalizador, etapa clave en catálisis.

iii) Otro factor importante que resulta ventajoso es que estas arcillas, sepiolita y atapulgita, son muy hidrófilas y suelen tener un contenido en agua adsorbida sobre la superficie de aproximadamente el 10% en condiciones normales. Esta agua adsorbida aporta las especies OH^- y H^+ necesarias para que el proceso fotocatalítico tenga lugar. Por tanto, no es necesaria el agua proveniente de la humedad ambiental para que tenga lugar la reacción fotocatalítica.

iv) Otro factor importante que resulta ventajoso al utilizar TiO_2 anclado y soportado sobre sepiolita y atapulgita es que puede ajustarse el grado de hidrofilicidad de estas arcillas. La humedad ambiental es un factor muy crítico en los procesos de descomposición fotocatalíticos. Por un lado la humedad suele ser necesaria, ya que aporta el H_2O, fuente de los OH^- y H+ necesarios para que tenga lugar el proceso fotocatalítico. Pero por otro lado, las moléculas de H_2O compiten por los sitios activos del catalizador con las moléculas de los compuestos que se quieren degradar. Por tanto, hay una humedad óptima para el buen funcionamiento de los procesos fotocatalíticos. Con el uso de estas arcillas como soporte de TiO_2, puede ajustarse la cantidad de H_2O que le llega al catalizador ajustando el contenido en agua presente en la sepiolita y atapulgita. En ausencia de humedad ambiental, el agua adsorbido sobre la superficie hidrofílica de la sepiolita y atapulgita aporta las moléculas de agua necesarias para el proceso fotocatalítico. Por el contrario, en ambientes muy húmedos puede modificarse la superficie de la arcilla para hacerla menos hidrofílica y evitar la adsorción excesiva de moléculas de agua que pueden saturar los centros activos.

v) Además de los factores anteriores relacionados con la actividad fotocatalítica del producto obtenido por el proceso de la presente invención, hay que hacer hincapié en que este producto mantiene intactas las propiedades de la arcilla usada como soporte, por ejemplo sus propiedades reológicas. En consecuencia, estas arcillas pueden aportar las mejoras en propiedades reológicas que se pueden conseguir con estas arcillas, en particular la sepiolita, cuando se utilizan como aditivos reológicos para controlar la viscosidad, o proporcionar tixotropía o pseudoplasticidad en distintas aplicaciones, como en el caso de los morteros en obra (gunitado, etc).

Por ello, además de la mejora de las propiedades fotocatalíticas de autolimpieza, desodorización, biocida y descontaminación atmosférica, la sepiolita y atapulgita usadas como soporte de las nanopartículas de TiO_2 también aportan un buen comportamiento reológico a pinturas, morteros, hormigones, etc. Confieren un comportamiento tixotrópico a las matrices a las que se incorpora, permitiendo una disminución del sangrado y de la segregación de la mezcla. De este modo se genera una mezcla más homogénea y cohesiva que mejora la adherencia al sustrato, la trabajabilidad y el acabado superficial.

El producto obtenido por el procedimiento de la presente invención puede utilizarse como aditivo con propiedades fotocatalíticas para aportar características de autolimpieza, desodorización, biocidas, descontaminación de aguas residuales y descontaminación atmosférica a diferentes composiciones y materiales, como por ejemplo recubrimientos, pinturas, materiales de construcción, etc. Estos materiales y composiciones pueden ser de matrices de distinta naturaleza como, por ejemplo, una resina o un polímero, bien termoplástico o termoestable, un aglomerante bituminoso, un aglomerante hidráulico, como cemento o cal hidráulica, o una matriz vítrea o cerámica. El producto también puede utilizarse directamente para el tratamiento y purificación de efluentes líquidos y gaseosos como, por ejemplo, aguas de proceso o residuales. El uso directo del producto puede ser en forma de producto en polvo, para dispersarlo en el seno del fluido, o bien peletizado o compactado para obtener un relleno que se pueda utilizar en columnas de percolación a través del cual se hace pasar el fluido a tratar. En el caso de que se utilice en forma de polvo para el tratamiento de efluentes, el tamaño micrométrico de las partículas de arcilla con TiO_2 soportado permite recuperar el aditivo de forma más fácil que en el caso de que se utilice las nanopartículas de TiO_2 libres y no soportadas.

Además, es posible adicionar al aditivo fotocatalítico obtenido por el procedimiento de la presente invención, compuesto de TiO_2 soportado sobre sepiolita y atapulgita, otros componentes y aditivos. Por ejemplo, aditivos potenciadores de la blancura para aplicaciones de materiales de construcción con propiedades de autolimpieza. Los productos para potenciar la blancura de los morteros se utilizan especialmente en zonas con elevada pluviosidad, donde los morteros expuestos al ambiente pierden su tono blanco debido a la humedad. Se han utilizado con éxito tanto

carbonato cálcico en polvo como TiO_2 micrométrico en fase anatasa. Estos aditivos apenas incrementan el coste de la mezcla y potencian la blancura. Además, el TiO_2 micrométrico en fase anatasa también tiene propiedades fotocatalíticas (aunque en mucha menor medida que las nanopartículas), con lo cual, el efecto de autolimpieza se verá potenciado ligeramente. También se puede requerir para algunas aplicaciones la adición de superplastificantes para ajustar la trabajabilidad de las mezclas.

Dentro del sector de la construcción las principales funcionalidades buscadas con el aditivo objeto de la presente invención son las de autolimpieza, descontaminación ambiental y desodorización y la actividad biocida.

La autolimpieza es deseada especialmente en componentes constructivos de colores claros en los que el aspecto estético final sea de primordial importancia. Tal es el caso en edificios insignia de las ciudades como ayuntamientos, auditorios, iglesias, polideportivos, centros culturales, etc. En estos casos, la incorporación del aditivo se hará especialmente en paneles de fachada prefabricados de hormigón, pinturas o recubrimientos sol-gel.

Los materiales constructivos descontaminantes son de vital importancia en grandes núcleos urbanos contaminados donde disminuir los niveles de contaminación ambiental es una prioridad. Existen numerosos componentes constructivos en los que puede incorporarse el aditivo objeto de la presente patente para esta finalidad. Puede ser incorporado, por ejemplo, en prefabricados de hormigón como paneles de fachadas, adoquines o mobiliario urbano, en una lechada de cemento aplicada sobre un firme bituminoso con porosidad abierta, en soleras de hormigón, etc.

Además, el aditivo fotocatalítico de la presente invención tiene efecto biocida y puede ser utilizado en instalaciones donde este tipo de materiales con este efecto sea de interés y suponga un valor añadido, como hospitales y centros de salud, hipermercados, centros comerciales, piscinas y centros de deportes, industrias agroalimentarias y ganaderas, etc. Este aditivo puede adicionarse a todos los componentes de estas instalaciones, siempre y cuando estén expuestos a la radiación ultravioleta para asegurar el efecto fotocatalítico. Por ejemplo, en soleras de hormigón, morteros monocapa, paneles de fachada, etc.

En todas las aplicaciones anteriormente citadas que sean en base cemento, cal, o yeso, el aditivo fotocatalítico será adicionado de modo que haya entre un 0,05 y un 5 % de nanopartículas de TiO_2 en peso respecto al ligante (cemento, cal o yeso). Preferiblemente, se aditivará en un porcentaje de entre el 0,5 y el 2% de nanopartículas de TiO_2 en peso respecto al ligante. Hay que recordar que la concentración de óxido de titanio en el soporte (sepiolita o atapulgita) se ajusta a una concentración de entre el 5 al 75% en peso, y preferentemente del 10 al 50% en peso. Por tanto, si se trata, por ejemplo, de un aditivo preparado con un 50% de TiO_2 sobre sepiolita, preferiblemente habrá que adicionar entre un 1 y un 4% de este aditivo a la mezcla (en peso respecto al ligante).

En las aplicaciones en recubrimientos sol-gel el aditivo se adiciona en unos porcentajes entre el 0,1 y el 15 % en peso respecto a composición total. Preferiblemente en un porcentaje de entre el 1 al 6%. Y en el caso de las pinturas a unos porcentajes de entre el 0,1 y el 10% respecto a la masa total, preferiblemente entre el 0,5 y el 4%.

El aditivo objeto de la presente invención se adicionará bien en polvo o bien dispersada previamente en un disolvente (agua, alcohol, etc.) en cualquier proporción en función del procesado y de la aplicación deseada con el aditivo objeto de la presente invención.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

FIG. 1. Muestra una imagen de micrografía electrónica de transmisión de las partículas de óxido de titanio de tamaño nanométrico aglomeradas debido a la elevada energía superficial que presentan.

FIG. 2. Muestra una imagen de microscopia electrónica de transmisión de partículas de óxido de titanio ancladas y soportadas homogéneamente en sepiolita siguiendo el proceso descrito en la invención, con una relación en peso TiO_2/sepiolita de 35/65.

FIG. 3. Muestra una imagen de microscopia electrónica de transmisión de fibras de sepiolita con nanopartículas de óxido de titanio de aproximadamente 21 nm de tamaño soportadas y homogéneamente distribuidas con una relación en peso TiO_2/sepiolita de 50/50.

FIG. 4. Muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido de un mortero al que se ha añadido nanopartículas de TiO_2 no soportadas, con la distribución del titanio realizado con la sonda de EDX (mapping). Se puede observar la dispersión de nanopartículas de TiO_2 en mortero con presencia de aglomerados grandes y compactos. Izquierda: 1500 aumentos. Derecha: 6000 aumentos.

FIG. 5. Muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido de un mortero al que se ha añadido un producto obtenido siguiendo el proceso descrito en la invención con 50% en peso de nanopartículas de TiO2 ancladas y soportadas sobre sepiolita. Se muestra la distribución del titanio realizado con la sonda de EDX (mapping). Se puede observar la correcta dispersión de nanopartículas de TiO_2/Sepiolita 50/50 en mortero con pocos aglomerados y poco compactos.

FIG. 6. Muestra un dispositivo experimental para evaluar la autolimpieza de los materiales desarrollados; el método consiste en una simulación de una fachada real de mortero con cemento blanco.

FIG. 7. Muestra una amasada de hormigón con una elevada relación agua/cemento cuyo cono de Abrams da un valor de 22 cm y muestra un aspecto segregado.

FIG. 8. Muestra la misma amasada de hormigón de la figura anterior pero tras incorporar a la mezcla un 1,5% de TiO_2/Sepiolita 50/50; se observa un cono de Abrams de 8 cm sin segregación.

EJEMPLOS

Ejemplo 1: Dispersión de nanopartículas de TiO_2 sobre sepiolita

En este ejemplo se ha utilizado nanopartículas de óxido de titanio comercial de fase anatasa, con 21 nm de tamaño medio. En la figura 1 se muestra una micrografía de transmisión electrónica de las nanopartículas de TiO_2 comerciales utilizadas que muestra la presencia de grandes aglomerados.

En primer lugar, se prepara una dispersión de sepiolita micronizada con un tamaño de partícula con un 99,9% inferior a 44 µm y un 95% inferior a 5 µm, en agua con una concentración del 6% en sólidos (60 g de sepiolita base seca para 1000 g de pregel), mezclado mediante un agitador de alta cizalla tipo Cowles durante 10 minutos, utilizando una velocidad periférica de 18 m/s. La dispersión de arcilla en agua tiene un pH inicial de 8,9, y se acidifica a un pH de 3, mediante la adición de ácido sulfúrico al 50%. Tras la adición del ácido la dispersión se agita durante otros 10 minutos. Por otro lado, se prepara una dispersión de las nanopartículas de óxido de titanio comercial en agua a una concentración del 6% en peso agitando con un agitador Cowles con una velocidad periférica de 18 m/s durante 10 minutos. La dispersión de TiO_2 se añade al pregel de sepiolita acidificada para obtener una concentración final de TiO_2 en sepiolita del 35% en peso, y se mezcla mediante un agitador de alta cizalla a una velocidad periférica de 18 m/s durante 10 minutos para asegurar un anclaje y dispersión homogénea del óxido de titanio sobre las fibras de sepiolita. La dispersión se filtra y la sepiolita con TiO_2 se seca a 100 ºC hasta una humedad final del 10%.

Como resultado se obtienen nanopartículas monodispersas soportadas a lo largo de las fibras de sepiolita como se observa en la micrografía electrónica de transmisión adjunta (figura 2).

Ejemplo 2: Efecto fotocatalítico del producto de TiO_2 soportado sobre sepiolita

Se prepara una dispersión de una sepiolita de grado reológico obtenido por el procedimiento descrito en la patente EP0170299, nombre comercial PANGEL, al

6% en agua mediante un agitador mecánico de hélices que gira a 1.000 rpm durante 10 minutos, y a continuación se acidifica a un pH de 3 mediante la adición de ácido sulfúrico al 50%. Esta dispersión se sigue agitando durante otros 10 minutos para conseguir la activación superficial de la superficie de la sepiolita. A la dispersión anterior se le añade una dispersión acuosa al 6% de nanopartículas de TiO_2 comerciales previamente preparada tal como se indica en el ejemplo 1, de manera que la relación TiO_2/sepiolita final es de 50/50. La suspensión resultante se mezcla enérgicamente en un molino de bolas tipo Grindomix con bolas de circona de entre 1,6 y 2,4 mm de diámetro durante 10 minutos para conseguir la suficiente cizalla como para defibrilar completamente los haces de sepiolita y dispersar totalmente las nanopartículas de TiO_2 que se anclan a los centros ácidos de la superficie expuesta de la sepiolita . A continuación, el producto se filtró y se secó a 105 ºC, hasta una humedad final del 10%.

Como se observa en la micrografía electrónica de transmisión (Figura 3), el proceso de activación ácida de la sepiolita junto con el mezclado de alta cizalla permite obtener nanopartículas homogéneamente distribuidas a lo largo de las fibras de sepiolita incluso a una concentración de óxido de titanio del 50% en peso con respecto a la sepiolita.

Para determinar el efecto de la dispersión homogénea de las partículas de TiO_2 soportadas en sepiolita sobre su actividad fotocatalítica, se compactaron dos pastillas en las mismas condiciones, para tener la misma rugosidad superficial, espesor y concentración de TiO_2, un óxido de titanio comercial en fase anatasa y otra de este mismo óxido soportado en sepiolita, obtenido según se indica en este ejemplo, empleando en ambos casos KBr para compactar el polvo. Las pastillas obtenidas se impregnaron de manera homogénea con una solución de Rodamina B usada como colorante y se sometieron a distintos tiempos (0, 30 min., 1, 3 y 6 horas) de exposición a una radicación UV con una lámpara de luz UVA-340. Se observó una degradación más rápida del colorante, como resultado del aumento de la superficie de contacto de las nanopartículas de TiO_2 al encontrarse monodispersas en la sepiolita.

Ejemplo 3: <u>Dispersión del producto de sepiolita con</u> TiO_2 <u>en una matriz de mortero</u>.

En el presente ejemplo se trata de comparar la dispersión en un mortero del producto de sepiolita con 50% de nanopartículas de TiO_2 (sepiolita/TiO_2 50/50),

obtenido según el ejemplo 2, en comparación con la dispersión de nanopartículas de TiO_2 no soportadas.

El proceso de adición al mortero del aditivo fotocatalítivo, tanto de las nanopartículas comerciales de TiO_2 no soportadas como del aditivo sepiolita/TiO_2 50/50, ha consistido en dispersar en primer lugar el aditivo fotocatalítico en agua mediante agitación mecánica. Para ello se ha utilizado un agitador de pié con un eje girando a 4.000 rpm durante 15 minutos y con el módulo rotor-estator. Una vez realizada la dispersión del aditivo fotocatalítico en agua se realiza la mezcla con el cemento y la arena en una amasadora de morteros convencional.

El análisis de la dispersión de los diferentes aditivos fotocatalíticos en mortero se ha realizado mediante un estudio de la distribución, o mapeo, de titanio mediante el EDX del microscopio electrónico de barrido. En las figura 4 y 5 se puede ver el resultado de dicho análisis. Se puede comprobar cómo en el caso de las nanopartículas de TiO_2 comerciales no soportadas se forman grandes aglomerados compactos de nanopartículas. En cambio, en el caso del producto sepiolita/TiO_2 50/50 la dispersión es más homogénea y, aunque hay algunos aglomerados, estos son mucho menos compactos.

La mejor dispersión se traduce en una mayor eficacia fotocatalítica, como se podrá comprobar en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 4: <u>Simulación de una fachada real de mortero con cemento blanco. Influencia del aditivo fotocatalítico en las propiedades de autolimpieza de los morteros. Estudio cualitativo</u>.

Se ha desarrollado un método cualitativo consistente en simular una fachada real y evaluar visualmente su efecto autolimpiable en condiciones atmosféricas normales. Este método se ha basado en la norma ASTM G7-97.

El método consiste en lo siguiente: se preparan probetas de mortero con las dosificaciones que se estime oportuno (con y sin aditivos fotocatalíticos). Una vez preparadas las probetas se impregna una parte de su superficie con un contaminante orgánico (rodamina), simulando la suciedad, y la otra parte se deja intacta. El objetivo es estudiar cómo se va degradando el contaminante orgánico y analizar visualmente como se va ensuciando con el tiempo la parte que se deja sin impregnar debido a la suciedad del ambiente. Las probetas así preparadas se sitúan en la azotea con un ángulo de 45º respecto a la horizontal. Se va analizando la autolimpieza visualmente en periodos de tiempo determinados (figura 6).

Las probetas analizadas tienen unas dimensiones de 10x40x2 cm. Se han preparado probetas con cemento blanco BL A-L 42.5 y con distintos productos de sepiolita con nanopartículas de TiO_2 preparados según se describe en el ejemplo 2, y adicionados a diferentes porcentajes. Además, se han añadido otros tipos de aditivos: 1) superplastificantes para mejorar la trabajabilidad del mortero fresco y 2) blanqueantes para potenciar la blancura de las probetas. Como blanqueante se ha optado por titania micrométrica; sin embargo, a pesar de ser TiO_2, su efecto fotocatalítico es mínimo debido a su tamaño. A modo de comparación, se ha utilizado una sepiolita con nanopartículas de TiO_2 sintetizadas en las fibras de la arcilla de acuerdo al procedimiento descrito en la patente WO2005035124. En la siguiente tabla se enumeran las dosificaciones preparadas.

Id*	Tipo Aditivo fotocatalítico	Dosificación aditivo fotocatalítico (%)	Dosificación blanqueante TiO_2 micrométrico (%)	Contenido total TiO_2 y tipo (%)
A	-	-	-	
B	-	-	1	1, micrométrico
C	SepTiO_2 33% (a)	1,5	-	0,5, nanométrico
D	SepTiO_2 50% (b)	1	-	0,5, nanométrico
E	SepTiO_2 33% (a)	3	-	1, nanométrico
F	SepTiO_2 50% (b)	2	-	1, nanométrico
G	SepTiO_2 33% (a)	3	1	1,nanométrico+ 1, micromético
H	SepTiO_2 50% (b)	2	1	1, nanométrico+ 1, micromético
I	SepTiO_2 33% Síntesis (c)	3	1	1, nanométrico+ 1, micromético
J	nanoTiO_2	1	1	1, nanométrico+

	comercial (d)			1, microméticо

*Todas las muestras usan cemento BL A-L 42.5R, arena normalizada según norma UNE EN 196-1 (relación 3:1 con el cemento) y una relación agua/cemento de 0,5.

(a): SepTiO_2 33%: Producto sepiolita/TiO_2 con 33% de TiO_2 preparado según el ejemplo 2

(b): SepTiO_2 50%: Producto sepiolita/TiO_2 con 50% de TiO_2 preparado según el ejemplo 2

(c): SepTiO_2 33% síntesis: Producto de sepiolita con 33% de nanopartículas de TiO_2 preparado por síntesis directa del TiO_2 sobre la sepiolita según se describe en la patente WO2005035124

(d): Nanopartículas de TiO_2 comercial no soportadas sobre sepiolita

Al ser el método cualitativo y solo apreciarse correctamente *in situ* o mediante fotografías en color, es necesario establecer una escala cualitativa. Dicha escala es la siguiente:

1-Coloración rosa intenso.

2-Moderada tonalidad rosa.

3-Leve tonalidad rosa.

4-Se aprecian trazas de colorante rosa.

5-No se aprecia ninguna coloración.

En la siguiente tabla se muestran los resultados de decoloración/autolimpieza obtenidos de acuerdo con la escala establecida.

Id	t=0	t=1 día	t=2 días	t=3 días	t=5 días
A	1	2	2	2	3
B	1	2	2	3	3
C	1	4	4	5	5
D	1	3	4	4	5
E	1	4	5	5	5
F	1	3	5	5	5
G	1	4	5	5	5
H	1	3	5	5	5
I	1	3	4	4	5
J	1	3	4	4	5

Analizando los resultados se pueden concluir lo siguiente:

- En todos los casos el aditivo fotocatalitico basado en sepiolita consigue una autolimpieza más rápida que las muestras sin aditivo fotocatalítico.
- A mayores porcentajes de aditivo fotocatalítico se consigue una autolimpieza más rápida.
- El aditivo consistente en sepiolita con un 33% de TiO_2 produce una autolimpieza más rápida que la sepiolita con un 50% de TiO_2.
- El producto I consistente en sepiolita con 33% de nanopartículas de TiO_2 sintetizadas directamente sobre la sepiolita según la patente WO2005035124 tiene una actividad autolimpiable sensiblemente inferior a la obtenida con el aditivo fotocatalítico G con el mismo contenido en nanopartículas de TiO_2 pero obtenido según el procedimiento descrito en esta invención,. Estos resultados confirman el mecanismo de actuación del aditivo propuesto en la patente, ya que la muestra que contiene nanopartículas de TiO_2 sintetizado en sepiolita no presenta propiedades reológicas ni tampoco el agua absorbida en la estructura de la arcilla que actuaría potenciando la reacción de degradación del contaminante orgánico, ya que las nanopartículas de TiO_2 se obtienen después del tratamiento térmico de la arcilla a elevada temperatura (700 ºC), según se describe en la solicitud de patente WO2005035124. Además, las sepiolita con TiO_2 sintetizado sobre su superficie amarillean sensiblemente el mortero, a pesar de la adición de blanqueante.
- A igualdad de contenido en TiO_2, el producto J con nanopartículas de TiO_2 comerciales no soportadas da una actividad autolimpiable sensiblemente inferior a la obtenida con los productos G y H con el TiO_2 anclado y soportado sobre sepiolita siguiendo el procedimiento descrito en esta invención. Esto es debido a que la dispersión en el mortero es mucho más heterogénea en el caso de las nanopartículas de TiO_2 no soportadas.
- La adición de TiO_2 micrométrico consigue un efecto blanqueante que se aprecia en las muestras. Sin embargo, la adición del TiO_2 micromético empleado como blanqueante no produce una mejora significativa del efecto autolimpiable en el caso del TiO_2 nanométrico soportado sobre la sepiolita.

De hecho, sólo se aprecian un efecto del TiO_2 micrométrico sobre la actividad autolimpiable en el caso de la muestra que no lleva sepiolita,

- Debido a la adición del aditivo fotocatalítico basado en sepiolita en el cemento resulta necesario emplear un superplastificante en la formulación, el cual no interfiere en las propiedades fotocatalíticas.

Ejemplo 5: <u>Estudio acelerado con luz UV. Influencia del aditivo fotocatalítico en las propiedades de autolimpieza de los morteros. Estudio semicuantitativo con software analítico</u>.

La cuantificación de la actividad autolimpiable de materiales fotocatalíticos se ha llevado a cabo a través del test que se detalla a continuación. Dicho test, se basa en la preparación inicial de una disolución de colorante orgánico, concretamente el azul de metileno, que se aplica sobre la superficie que se desea estudiar. A continuación, se irradia luz UV (bombillas de 500W de luz UV) sobre las muestras preparadas y se estudia cómo la superficie va perdiendo la coloración azul inicialmente adquirida y recupera su aspecto inicial. Se realizan fotografías a diversos tiempos y a partir de ellas se cuantifica la capacidad de autolimpieza de una superficie asociada a los fenómenos fotocatalíticos que se produzcan. La cuantificación se lleva a cabo mediante un software de análisis de las imágenes capturadas de los materiales que se testan a diferentes tiempos, calculando el tanto por ciento de decoloración después de ser expuesta a una luz ultravioleta. El software cuantifica como 100% de decoloración si se llega al mismo tono que un mortero de referencia sin tintar con azul de metileno, y un 0% como una probeta de referencia recién tintada con azul de metileno.

Las muestras ensayadas mediante este método son las siguientes:

Id*	Tipo Aditivo fotocatalítico	Dosificación aditivo fotocatalítico (%)	Contenido real TiO_2 (%)
1	-	0	0
2	SepTiO_2 50% (a)	1,5	0,75

(a): SepTiO_2 50%: Producto sepiolita/TiO_2 con 50% de TiO_2 preparado según el ejemplo 2

Los resultados obtenidos del material con el aditivo fotocatalítico basado en sepiolita y un mortero convencional sin aditivo se detallan a continuación:

- el Material 1 “mortero convencional sin aditivo” consigue una decoloración de un 8% en 240 minutos de irradiación; y
- el Material 2 “mortero con aditivo autolimpiable basado en sepiolita” consigue una decoloración de un 21% en los 240 minutos.

El 8 % de decoloración detectado en la muestra sin aditivo se debe a la degradación que sufre el azul de metileno por la irradiación UV, sin que tenga nada que ver este efecto con la actividad fotocatalítica. Por tanto, la diferencia entre ambos ensayos realizados en paralelo se debe a la capacidad fotocatalítica autolimpiable del material desarrollado con el aditivo basado en sepiolita, cuyo valor es de 13%, en las condiciones del ensayo.

Ejemplo 6: <u>Ensayos de descontaminación de NOx. Cuantitativo</u>.

El método utilizado consiste básicamente en hacer pasar una corriente de aire con una concentración conocida de NOx por una cámara hermética en la que se sitúan las probetas de mortero con aditivo fotocatalítico. Se analiza la evolución de la concentración de NOx con y sin radiación UV para determinar la eficacia fotocatalítica de las probetas introducidas en la cámara.

Para determinar la concentración de los óxidos de nitrógeno se utilizó un analizador calefactado de óxidos de nitrógenos por método de referencia, CLD-700-AL–NO/NOx marca ECO PHYSICS, que utiliza el principio de la medida de quimiluminiscencia. El ensayo se realiza a cuatro humedades relativas de aire diferentes para estudiar el comportamiento de las probetas ya que la humedad relativa del aire es un factor que influye de forma diferente en el proceso, en función de la naturaleza de la probeta. Además se lavaron las probetas con agua destilada y se analizó la concentración de nitratos y nitritos de dicho lixiviado. El método que se emplea para este análisis es el descrito en la norma UNE-EN-ISO 10304-1 que utiliza la cromatografía iónica con supresión química.

Para calcular los rendimientos de eliminación de NOx y la oxidación de NO a NO_2 se han empleado las siguientes ecuaciones.

Porcentaje de eliminación de NOx

$$\frac{[NO_x]_{ent} - [NO_x]_{sal}}{[NO_x]_{ent}} \times 100$$

Porcentaje de Oxidación de NO a NO_2

$$\frac{[NO_2]_{sal}}{[NO]_{ent}} \times 100$$

Los sufijos “ent” y “sal” en las formulas anteriores se refieren a las concentraciones en las corrientes de entrada (ent) y salida (sal), respectivamente.

Los morteros que se han ensayado se describen en la siguiente tabla:

Mortero	Cemento	Arena (normalizada según norma UNE EN 196-1): cemento	Relación agua/cemento	Aditivo fotocatalítico	Contenido real TiO_2 (%)
Blanco	BL A-L 42.5 R	3:1	0,5	-	-
SepTiO_2 50% (a)	BL A-L 42.5 R	3:1	0,5	1,5% de SepTiO_2.	0,75
TX Aria (b)	Cemento TX Aria	3:1	0,5	Nanopartículas de TiO_2	3,2 (según análisis por FRX)

(a) Mortero conteniendo Sepiolita/TiO_2 con 50% de TiO_2 obtenido según el ejemplo 2 como aditivo fotocatalítico.

(b) Mortero conteniendo cemento comercial TX Aria que está aditivado con nanopartículas de TiO_2 como aditivo fotocatalítico.

La actividad del aditivo fotocatalítico sepiolita/TiO_2 con 50% de TiO_2 obtenido por el procedimiento descrito en la presente invención se ha comparado con un mortero fotocatalítico comercial TX Aria.

En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos de descontaminación de NOx en los ensayos, a diferentes humedades relativas.

Mortero		Porcentaje de humedad relativa			
		5%	25%	50%	75%
Blanco	Eliminación NOx	3,4	2,7	0,3	2,1
	Oxidación NOx	7,3	7,6	6,4	6,2
SepTiO_2 50%	Eliminación NOx	48,3	42	36,0	35,6
	Oxidación NOx	9,2	10,2	11,4	11,5
TX Aria	Eliminación NOx	53,5	43,3	38,4	35,7
	Oxidación NOx	6,8	8,9	10,2	10,9

A la vista de los resultados obtenidos se puede comprobar que:

- Tanto el mortero preparado con el aditivo fotocatalítico basado en sepiolita obtenido según la presente invención, como el mortero comercial (TX Aria) tienen una capacidad descontaminante de NOx muy superior al blanco.
- La muestra de Sepiolita/TiO_2 50/50 adicionada al mortero en un porcentaje del 1,5% tiene una actividad similar a la muestra preparada con cemento TX Aria, que contiene mayor porcentaje de TiO_2.
- En el blanco, el porcentaje de NOx oxidado es mucho mayor al eliminado. En las otras dos muestras, tanto la de aditivo basado en sepiolita como en la TX Aria, la cantidad de NOx eliminado es muy superior al oxidado.
- La actividad fotocatalítica de eliminación de NOx disminuye a medida que se va incrementando la humedad a la que se realiza el ensayo.

Ejemplo 7: <u>Producto de TiO_2 soportado sobre sepiolita sin activación ácida</u>

Para determinar el efecto de la activación ácida del filosilicato pseudolaminar sobre la actividad fotocatalítica del producto de sepiolita con TO_2 soportado, se preparó un producto de forma análoga a la descrita en el ejemplo 2, pero en el que se omitió la etapa de activación ácida de la sepiolita:

Se preparó una dispersión de una sepiolita de grado reológico obtenido por el procedimiento descrito en la patente EP0170299, nombre comercial PANGEL, al 6% en agua mediante un agitador mecánico de hélices que gira a 1.200rpm durante 10 minutos. Omitiendo la etapa de acidificación, se añadió a la dispersión anterior una dispersión acuosa al 6% de nanopartículas de TiO_2 comerciales previamente preparada tal como se indica en el ejemplo 1, de manera que la relación sepiolita/TiO_2 final fue de 50/50. La suspensión resultante se mezcló enérgicamente en un molino de bolas tipo Grindomix con bolas de circona de entre 1,6 y 2,4 mm de diámetro durante 10 minutos para conseguir la suficiente cizalla como para defibrilar completamente los haces de sepiolita y dispersar totalmente las nanopartículas de TiO_2. A continuación, el producto se filtró y se secó a 105 ºC, hasta una humedad final del 10%.

Se preparó también otro producto siguiendo el mismo procedimiento pero con una relación sepiolita/TiO_2 de 67/33, es decir con un 33% en peso de TiO_2.

Estos productos se utilizaron como aditivos fotocatalíticos en el ejemplo 8.

Ejemplo 8: <u>Ensayo cuantitativo de descontaminación de Tolueno.</u>

El método utilizado para este análisis consiste básicamente en someter a los morteros preparados a una corriente de aire con una concentración conocida de tolueno bajo irradiación UV (5 mW/cm^2). Se toman muestras de la corriente de aire a distintos tiempos: 0, 2,5, 5 y 21 horas, y se analiza la concentración de tolueno mediante cromatografía para determinar la eliminación progresiva de tolueno. El equipo empleado para determinar la concentración de tolueno es un cromatógrafo de gases con detector de masas (GC-MS).

El dispositivo experimental en el que se llevó a cabo el ensayo consiste básicamente en una cámara de 6 litros de volumen con una ventana de vidrio pyrex, para introducir la radiación UV, en la que se carga aire a presión y tolueno. Dispone de una conducción y una bomba para realizar una recirculación total. El caudal de recirculación empleado es de 30 L/min.

Para calcular el rendimiento de eliminación de tolueno se ha empleado la siguiente ecuación.

$$\frac{[Tol]_0 - [Tol]_t}{[Tol]_0} x100$$

Los sufijos 0 y t de la ecuación anterior se refieren a la concentraciones de tolueno en la corriente de aire a tiempo 0 y un tiempo t, respectivamente.

Los morteros que se han ensayado se describen en la siguiente tabla:

Mortero	Cemento	Arena (normalizada según norma UNE EN 196-1): cemento	Relación agua/cemento	Aditivo fotocatalítico	Contenido real TiO_2 (%)
Blanco	BL A-L 42.5 R	3:1	0,5	-	-
SepTiO_2 33% sin activar (a)	BL A-L 42.5 R	3:1	0,5	2,3% de SepTiO_2 33%.	0,75
SepTiO_2 33% activada (b)	BL A-L 42.5 R	3:1	0,5	2,3% de SepTiO_2 33%.	0,75
SepTiO_2 50% sin activar (c)	BL A-L 42.5 R	3:1	0,5	1,5% de SepTiO_2 50%.	0,75
SepTiO_2 50% activada (d)	BL A-L 42.5 R	3:1	0,5	1,5% de SepTiO_2 50%.	0,75
TiO_2 comercial (e)	BL A-L 42.5 R	3:1	0,5	0,75 % TiO_2 de EVONIK	0,75
TX Aria	Cemento TX	3:1	0,5	Nanopartíc	3,2

(f)	Aria			ulas de TiO_2	(según análisis por FRX)

(a): $SepTiO_2$ 33% sin activar: Producto sepiolita/TiO_2 con 33% de TiO_2 preparado según el ejemplo 7 omitiendo la etapa de activación ácida

(b): $SepTiO_2$ 33% activada: Producto sepiolita/TiO_2 con 33% de TiO_2 preparado según el ejemplo 2

(c): $SepTiO_2$ 50% sin activar: Producto sepiolita/TiO_2 con 50% de TiO_2 preparado según el ejemplo 7 omitiendo la etapa de activación ácida

(d): $SepTiO_2$ 50% activada: Producto sepiolita/TiO_2 con 50% de TiO_2 preparado según el ejemplo 2

(e): Nanopartículas de TiO_2 comercial suministrado por Evonilk.

(f) Mortero conteniendo cemento comercial TX Aria que está aditivado con nanopartículas de TiO_2 como aditivo fotocatalítico.

En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos de descontaminación de tolueno después de 21 horas de ensayo.

Mortero	Porcentaje de descontaminación de tolueno a 21 horas en la cámara fotocatalítica (%)	Relación Porcentaje de descontaminación/Porcentaje real de TiO_2
Blanco	7	9
$SepTiO_2$ 33% sin activar (a)	50	67
$SepTiO_2$ 33% activada (b)	73	97
$SepTiO_2$ 50%, sin activar (c)	67	89
$SepTiO_2$ 50% activada (d)	99	132
TiO_2 comercial (e)	56	75

TX Aria (f)	69	22

A la vista de los resultados obtenidos se puede concluir que:

- Todas las muestras que contienen aditivos fotocatalíticos tienen una capacidad de descontaminación de tolueno muy superior al mortero sin aditivo.
- Las muestras de mortero que contienen el aditivo basado en TiO_2 soportado sobre sepiolita son más activas que las basadas en TiO_2 nanométrico comercial directamente dispersado en la matriz de mortero a igualdad de contenido de TiO_2.
- Las muestras de mortero con aditivo basado en sepiolita tienen una capacidad de descontaminación de tolueno similar al mortero realizado con el cemento TX Aria, pero la relación actividad/contenido en TiO_2 es mucho más alta en el caso de los aditivos basados en sepiolita, lo que muestra la mayor eficacia del TiO_2 soportado sobre sepiolita.
- El producto de sepiolita con un 33% de TiO_2 soportado tiene una actividad ligeramente inferior al producto de sepiolita que contiene un 50% de TiO_2 soportado (a igualdad de contenido total de TiO_2).
- Los productos basados en sepiolita tratadas para generar un mayor número de centros ácidos y grupos silanoles en superficie, obtenidos mediante tratamiento de activación ácida, tienen una actividad significativamente superior a los productos basados en sepiolita no activadas con ácido.

Ejemplo 9: <u>Recubrimientos sol-gel</u>

Puesto que la fotocatálisis es un fenómeno superficial también existe la posibilidad de incorporar las nanopartículas de TiO_2 soportadas sobre sepiolita sobre la superficie de mortero o de otros materiales mediante un recubrimiento.

Los recubrimientos usados en el presente ejemplo están basados en la tecnología sol-gel utilizando alcóxidos de silicio como precursores de la reacción. Estos precursores una vez disueltos en alcohol se hidrolizan en agua para formar sus respectivos silanos y posteriormente experimentan la reacción de condensación.

Así pues, sobre morteros convencionales con cemento blanco se aplicaron recubrimientos con diferentes porcentajes del aditivo fotocatalítico basado en sepiolita (Sepiolita/TiO_2), y se evaluó su autolimpieza tras ser ensuciados con un contaminante orgánico (rodamina). Esta tinción simula la suciedad depositada de manera controlada en la superficie de dichas probetas. La actividad fotocatalítica de autolimpieza se determinó según el procedimiento descrito en el Ejemplo 4 de la presente patente, basado en la Norma ASTM G7-97. La exposición a la radiación solar produce la desaparición de dicha tinción con el paso del tiempo, recuperando el material su aspecto inicial.

En la siguiente tabla se recogen los resultados obtenidos de este ensayo.

Resultados de autolimpieza de las diferentes muestras de mortero blanco con recubrimiento sol-gel.

ID	Alcóxido de silicio (mL)	Alcohol (mL)	Agua (mL)	Porcentaje de Sepiolita/TiO_2 50/50 respecto a la cantidad de alcohol (%)	Tiempo hasta alcanzar la limpieza de la superficie (horas)
1	13,73	36,87	12,29	0	2.000
2	13,73	36,87	12,29	10	480
3	13,73	36,87	12,29	20	168
4	13,73	36,87	12,29	30	24

A la vista de los resultados se puede concluir que:

- Todos los morteros recubiertos con la disolución sol-gel conteniendo aditivo fotocatalítico basado en sepiolita con TiO_2 soportado se autolimpian mucho antes que los recubiertos con sol-gel sin aditivo fotocatalítico.
- Cuanto mayor es el contenido de sepiolita con TiO_2 en la disolución sol-gel, antes se produce la degradación del colorante orgánico en los morteros recubiertos con dichos recubrimientos sol-gel.

Ejemplo 10: <u>Modificación reológica de hormigones</u>

Como se ha comentado anteriormente, el aditivo fotocatalítico de la presente invención tiene la cualidad de ser un regulador de la viscosidad del hormigón, además de proporcionar las propiedades de descontaminación y autolimpieza.

En el presente ejemplo se muestra el efecto reológico de los aditivos fotocatalíticos basados en sepiolita con TiO_2 soportado.

Se han preparado dos hormigones, uno con el aditivo fotocatalítico y otro sin el mismo aditivo. El diseño de la dosificación se ha realizado de modo que se produzca la segregación de los áridos, para poder evaluar la efectividad del aditivo fotocatalítico como aditivo reológico para evitar la segregación en el hormigón. En la siguiente tabla se muestran las dos formulaciones preparadas.

	Dosificación por m^3	Dosificación real	Dosificación real con sepiolita
Referencia	Patrón	Amasada con 0% Sepiolita/TiO_2	Amasada con 1,5% Sepiolita/TiO_2
Volumen amasada	1 m^3	15 L	15 L
Cemento, kg	300	4,50	4,50
Agua, kg	222	3,35	3,35
a/c	0,74	0,74	0,74
Arena cuarcita, kg	1137	17,1	17,1
Grava cuarcita, kg	886	13,3	13,3
Plastificante, %	1	1	1
Plastificante, kg	3,0	0,045	0,045
Sepiolita/TiO_2 50/50 %	-	0,0	1,54
Sepiolita/TiO_2 50/50, kg	-	0,0	0,06

En las figuras 7 y 8 se puede ver el resultado de la adición del aditivo en la reología del hormigón. Como se puede observar claramente en las figuras anteriores, en

ausencia del aditivo basado en sepiolita se produce segregación y el cono de Abrams obtenido es de 22 cm. En el caso de la dosificación con el aditivo (Sepiolita/TiO_2) se puede comprobar como el aspecto del hormigón es muy bueno, no hay segregación y se obtiene un cono de 8 cm, dócil y trabajable.

Puede concluirse que además de proporcionar propiedades fotocatalíticas, el aditivo objeto de la presente invención también actúa como un modificador reológico para hormigones.

Además, las propiedades mecánicas del hormigón no se ven perjudicadas por la adición del aditivo fotocatalítico basado en sepiolita con TiO_2 soportado, tal y como se puede ver en la siguiente tabla.

Referencia	Resistencia a compresión a 28 días (Mpa)
Amasada 0% Sepiolita/TiO_2 50/50	26
Amasada 1,5% Sepiolita/TiO_2 50/50	25

Este ejemplo muestra la doble utilidad de los aditivos basados en sepiolita con TiO_2 soportado como aditivo fotocatalítico y como modificador reológico en hormigones.

REIVINDICACIONES

1.- Un proceso para la preparación de un aditivo, donde el aditivo comprende partículas de TiO_2 soportadas y dispersas sobre un soporte, que comprende las siguientes etapas:
i) la dispersión en agua del soporte;
ii) la activación ácida del soporte de la etapa (i); y
iii) la adición de las partículas de TiO_2 sobre el soporte de la etapa (ii) con agitación de alta cizalla.

2.- El proceso según la reivindicación 1, que además comprende después de la etapa (iii) la siguiente etapa:
iv) separación sólido/líquido del soporte con las partículas de TiO_2 del líquido de la dispersión, y posterior eliminación del agua residual que quede en el soporte con las partículas de TiO_2 mediante secado a presión atmosférica, a baja presión o a vacío.

3.- El proceso según la reivindicación 2 donde la de separación sólido/líquido del soporte con las partículas de TiO_2 se realiza mediante una filtración, preferiblemente donde la separación sólido/líquido del soporte con las partículas de TiO_2 se realiza mediante una filtración utilizando equipos de filtración seleccionados de filtros prensa, filtros de banda de presión, filtros de banda de vacío, filtros rotativos de vacío y filtros Nucha.

4.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el soporte es un filosilicato pseudolaminar.

5.- El proceso según la reivindicación 4, donde el soporte es esencialmente sepiolita.

6.- El proceso según la reivindicación 5, donde la sepiolita es sepiolita de grado reológico.

7.- El proceso según la reivindicación 4, donde el soporte es esencialmente atapulgita.

8.- El proceso según la reivindicación 7, donde la atapulgita es atapulgita de grado reológico.

9.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde las partículas de TiO_2 que comprende el aditivo son de fase anatasa, fase rutilo, fase brookita o una mezcla de las mismas.

10.- El proceso según la reivindicación 9, donde las partículas de TiO_2 que comprende el aditivo son de fase anatasa.

11.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde la dispersión del soporte en agua se ajusta a una concentración del 2 al 30% en peso.

12.- El proceso según la reivindicación 11, donde la dispersión del soporte en agua se ajusta a una concentración del 2% al 15% en peso.

13.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, donde la dispersión del soporte en agua se realiza a alta cizalla.

14.- El proceso según la reivindicación 13, donde la dispersión del soporte en agua a alta cizalla se realiza con agitadores mecánicos donde la velocidad periférica es mayor de 10 m/s.

15.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 5 y 6, donde el soporte se activa mediante la adición de un ácido que lixivia entre el 5% y el 25% de los cationes magnesio de la estructura de la sepiolita.

16.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 7 y 8, donde el soporte se activa mediante la adición de un ácido que lixivia entre el 5% y el 33% de los cationes magnesio/aluminio de la estructura de la atapulgita.

17.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 15 ó 16, donde el ácido es un ácido orgánico o inorgánico, preferiblemente un ácido inorgánico de pK_a menor a 4.

18.- El proceso según la reivindicación 17, donde el ácido se selecciona de ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico y sus mezclas.

19.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18, donde el pH resultante tras la adición del ácido es menor a 5.

20.- El proceso según la reivindicación 19, donde el pH resultante tras la adición del ácido es menor o igual a 3.

21.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 20, donde el tratamiento ácido se lleva a cabo a una temperatura inferior a 350 ºC.

22.- El proceso según la reivindicación 21, donde el tratamiento ácido se lleva a cabo a una temperatura entre 10 ºC y 100 ºC.

23.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 22, donde el tratamiento ácido se lleva a cabo durante un tiempo entre 5 minutos y 5 horas.

24.- El proceso según la reivindicación 23, donde el tratamiento ácido se lleva a cabo durante un tiempo entre 10 minutos y 30 minutos.

25.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 24, donde las partículas de TiO_2 se adicionan a la dispersión del soporte activado con ácido en forma de polvo seco o como una dispersión en agua.

26.- El proceso según la reivindicación 25, donde cuando las partículas de TiO_2 se adicionan como una dispersión en agua, la dispersión en agua tiene una concentración de partículas de TiO_2 de entre el 2% y el 30% en peso de partículas de TiO_2.

27.- El proceso según la reivindicación 26, donde cuando las partículas de TiO_2 se adicionan como una dispersión en agua, la dispersión en agua tiene una concentración de partículas de TiO_2 de entre el 4% y el 10% en peso de partículas de TiO_2.

28.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 27, donde la cantidad de partículas de TiO_2 adicionada en la etapa (iii) a la dispersión del soporte activado con ácido se ajusta para que la concentración en peso del TiO_2 del aditivo sea de entre el 5% y el 75% en peso de TiO_2.

29.- El proceso según la reivindicación 28, donde la cantidad de partículas de TiO_2 adicionada en la etapa (iii) a la dispersión del soporte activado con ácido se ajusta para que la concentración en peso del TiO_2 del aditivo sea de entre el 15% y el 50% en peso de TiO_2.

30.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 28 ó 29, donde la dispersión del soporte activado con ácido y las partículas de TiO_2 se someten a una agitación y dispersión en condiciones de alta cizalla durante un tiempo de entre 2 y 60 minutos.

31.- El proceso según la reivindicación 30, donde la dispersión del soporte activado con ácido y las partículas de TiO_2 se someten a una agitación y dispersión en condiciones de alta cizalla durante un tiempo de entre 5 y 20 minutos.

32.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 28 a 31, donde la dispersión a alta cizalla se realiza con agitadores mecánicos capaces de alcanzar una velocidad periférica igual o mayor de 10 m/s.

33.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 32, donde el soporte tiene una concentración superior al 50% en peso de sepiolita y/o atapulgita.

34.- El proceso según la reivindicación 33, donde el soporte tiene una concentración superior al 85% en peso de sepiolita y/o atapulgita.

35.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 34, donde el soporte tiene un tamaño de partícula medio inferior a 150 µm.

36.- El proceso según la reivindicación 35, donde el soporte tiene un tamaño de partícula medio inferior a 44 µm.

37.- El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 36, donde las partículas de TiO_2 que se dispersan en la etapa (iii) tienen un tamaño de partícula medio inferior a 1 µm.

38.- El proceso según la reivindicación 37, donde las partículas de TiO_2 que se dispersan en la etapa (iii) tienen un tamaño de partícula medio inferior a 100 nm.

39.- Aditivo, donde el aditivo comprende partículas de TiO_2 soportadas y dispersas sobre un soporte, obtenible por el procedimiento descrito en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 38.

40.- Composición que comprende el aditivo de la reivindicación 39.

41.- La composición según la reivindicación 40, donde la composición es cemento.

42.- La composición según la reivindicación 41, que comprende entre un 0,1% y un 15% en peso del aditivo, y preferiblemente entre 1,0% y 6% en peso del aditivo.

43.- La composición según la reivindicación 40, donde la composición es mortero u hormigón.

44.- La composición según la reivindicación 43, que comprende entre un 0,1% y un 15% en peso del aditivo sobre peso del ligante, y preferiblemente entre 1,0% y 6% en peso del aditivo sobre peso del ligante.

45.- La composición según la reivindicación 40, donde la composición es mortero de cal o mortero mixto.

46.- La composición según la reivindicación 45, que comprende entre un 0,1% y un 15% en peso del aditivo sobre peso del ligante, y preferiblemente entre 1,0% y 6% en peso del aditivo sobre peso del ligante.

47.- La composición según la reivindicación 40, donde la composición es yeso.

48.- La composición según la reivindicación 47, que comprende entre un 0,1% y un 15% en peso del aditivo sobre peso del ligante, y preferiblemente entre 1,0% y 6% en peso del aditivo sobre peso del ligante.

49.- La composición según la reivindicación 40, donde la composición es pintura, preferiblemente pintura para su uso en exteriores.

50.- La composición según la reivindicación 49, que comprende entre un 0,1% y un 10% en peso del aditivo, y preferiblemente entre 0,5% y 4% en peso del aditivo.

51.- La composición según la reivindicación 40, donde la composición es recubrimiento sol-gel.

52.- La composición según la reivindicación 51, que comprende entre un 0,1% y un 15% en peso del aditivo, y preferiblemente entre 1,0% y 6% en peso del aditivo.

53.- Uso del aditivo de la reivindicación 39, para proporcionar a los materiales propiedades de autolimpieza, biocida, desodorización y/o descontaminación en presencia de aire y luz ultravioleta.

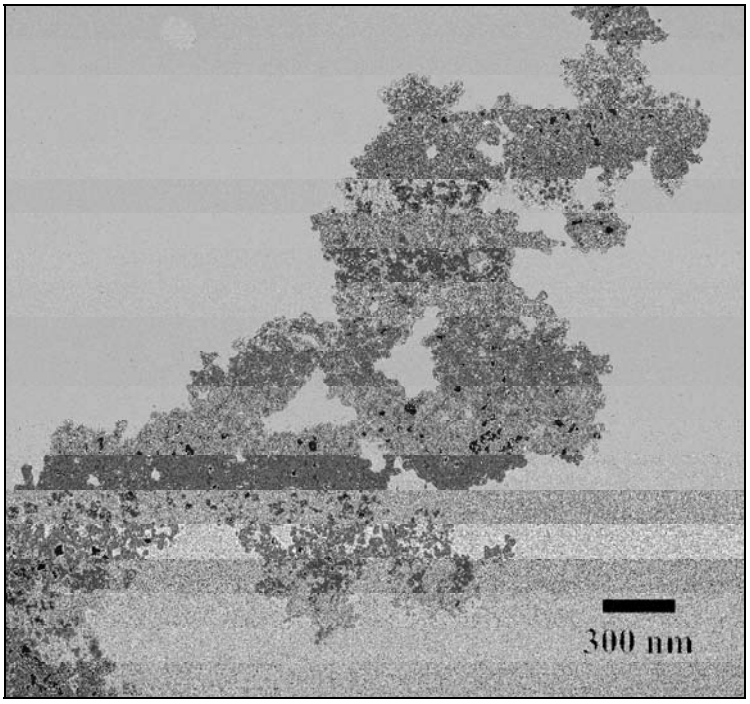

FIG.1

FIG.2

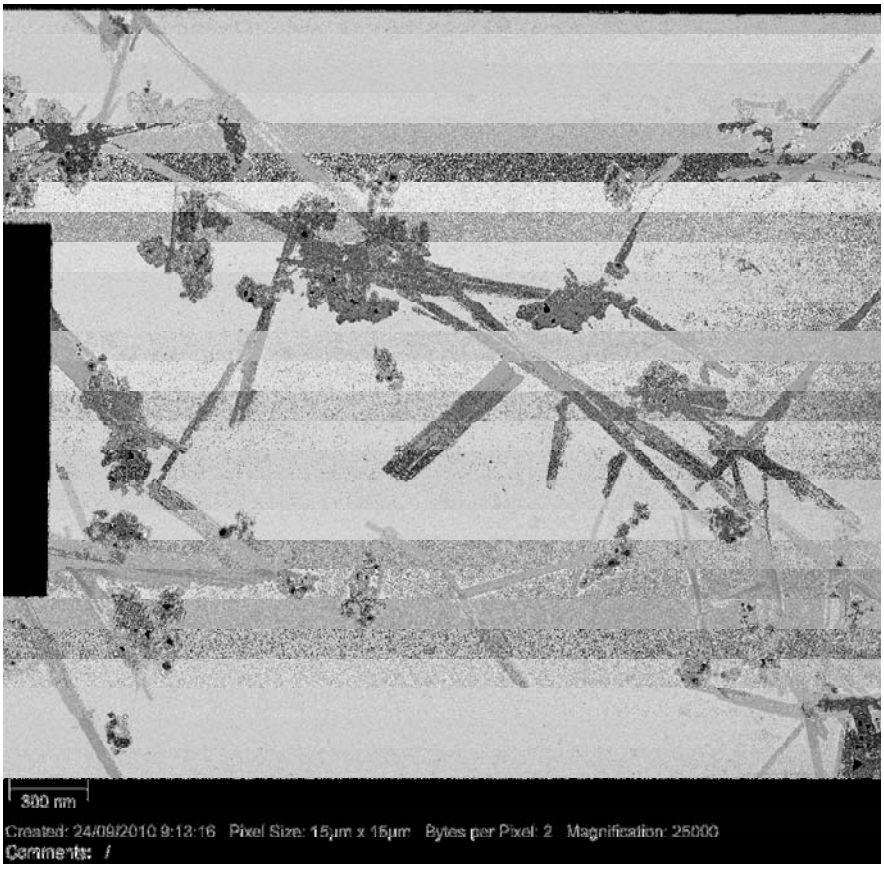
300 nm
Created: 24/09/2010 9:13:16 Pixel Size: 15µm x 15µm Bytes per Pixel: 2 Magnification: 25000
Comments: /

FIG.3

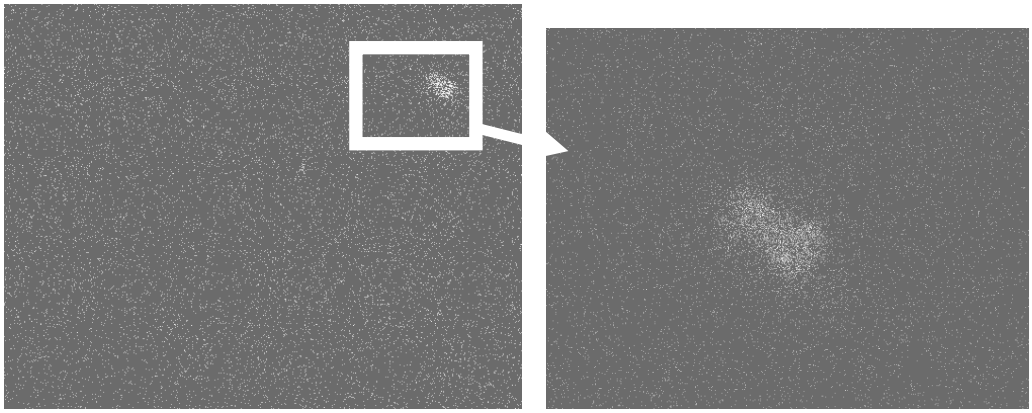

FIG.4

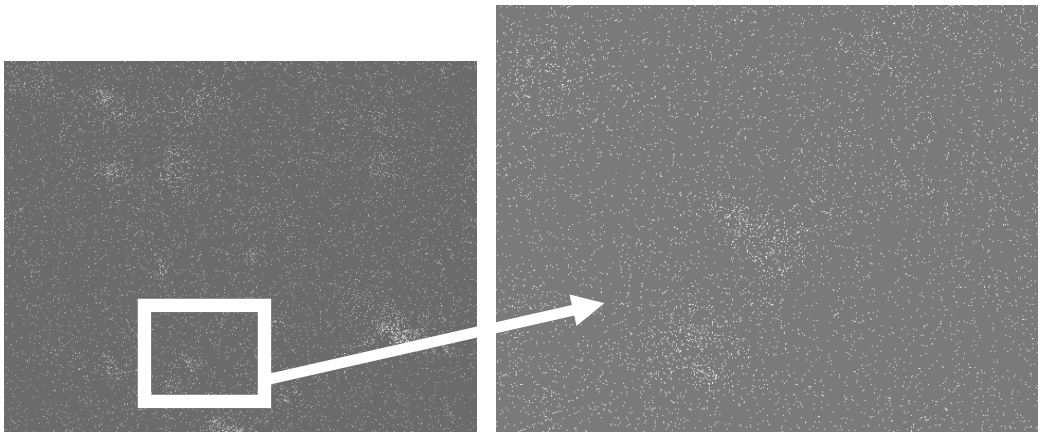

FIG.5

FIG.6

FIG.7

FIG.8