

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 533 078**

51 Int. Cl.:

C04B 14/30 (2006.01) **C01G 23/053** (2006.01)

C04B 40/00 (2006.01)

B01J 35/00 (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01)

B01J 37/03 (2006.01)

C01G 23/00 (2006.01)

C01G 23/047 (2006.01)

B01J 23/02 (2006.01)

B01J 23/00 (2006.01)

B01D 53/88 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.07.2009 E 09802458 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.12.2014 EP 2318324**

54 Título: **Materiales compuestos fotocatalíticos que contienen titanio y caliza**

30 Prioridad:

01.08.2008 IT MI20081445

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

07.04.2015

73 Titular/es:

ITALCEMENTI S.P.A. (100.0%)

Via G. Camozzi, 124

24121 Bergamo, IT

72 Inventor/es:

ANCORA, RENATO;

BORSA, MASSIMO y

MARCHI, MAURIZIO ILER

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 533 078 T3

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

DESCRIPCIÓN

Materiales compuestos fotocatalíticos que contienen titanio y caliza

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere al campo de materiales fotocatalíticos usados para la descontaminación de contaminantes medioambientales, y para conservar el color original de artículos manufacturados expuestos a dichos contaminantes, con aplicación en particular en el campo del cemento.

10

Estado de la técnica

El uso de dióxido de titanio en forma de anatasa como fotocatalizador en composiciones de cemento es muy conocido. Las composiciones resultantes se explotan para hacer varios elementos de construcción y artículos manufacturados dotados con propiedades catalíticas, capaces de descomponer contaminantes medioambientales en presencia de luz y oxígeno. En estas composiciones el dióxido de titanio se puede dispersar en masa con los restantes componentes (documento WO-A-9805601, al solicitante); alternativamente, primero se forma una base de cemento sin dióxido de titanio, y después se recubre externamente con dióxido de titanio, opcionalmente mezclado con aglutinantes y/o adhesivos de varios tipos. En todos estos casos el fotocatalizador que contiene titanio está presente en forma de una mera mezcla física con los componentes minerales de la composición de cemento. La interacción que se establece en estos casos es del tipo mecánico o débilmente electrostático, y por tanto no hay continuidad adecuada entre el fotocatalizador y el resto de la mezcla. Esto puede producir varios problemas unidos a la interpenetración inadecuada de los componentes fotocatalíticos y de los que constituyen el material inerte. La interacción cercana entre el fotocatalizador y elementos minerales del cemento es, sin embargo, importante para una acción fotocatalítica eficaz: en efecto, en cementos fotocatalíticos, se sabe que el componente de cemento absorbe simultáneamente contaminantes atmosféricos a través de un proceso de equilibrio dinámico rápido con el medio ambiente (adsorción/desorción): el contaminante temporalmente adsorbido se descompone después por el fotocatalizador. Sin embargo, en productos conocidos la parte adsorbente y la parte fotocatalítica son claramente distintas: en esta situación una parte de contaminante adsorbido se puede desorber antes de que el fotocatalizador pueda actuar suficientemente, con la consecuencia de un nivel insuficiente de fotocatalisis.

En un intento de mejorar el grado de interacción entre la parte fotocatalítica y la parte inerte, se han propuesto algunos materiales en los que el dióxido de titanio está apoyado en componentes minerales. Un ejemplo de estos productos es dióxido de titanio apoyado en metacaolín, descrito en la solicitud de patente MI2007A002378, al solicitante. Sin embargo, como también se subraya en la solicitud anteriormente mencionada en referencia a varios soportes, la reactividad del dióxido de titanio varía mucho dependiendo del soporte, y las propiedades del producto resultante son extremadamente variables y con frecuencias insatisfactorias.

Un fotocatalítico de alta resolución es particularmente deseable en el caso de materiales de cemento, caracterizados por una proporción coste/peso muy baja: para estos materiales, cualquier aumento en los costes de producción unido a la adición de aditivos finos se refleja mucho en dicha proporción, arriesgando hacer el producto final no comercializable.

Actualmente la necesidad para materiales compuestos fotocatalíticos en los que la parte fotocatalítica esté muy integrada con un material soporte mineral, que estén dotados con una alta actividad fotocatalítica, y posiblemente obtenible mediante un proceso de producción de bajo coste, permanece, por tanto ampliamente incumplido.

El titanato de calcio es un material con propiedades de refractabilidad, resistencia química y de un semiconductor. Se encuentra en la naturaleza en varias formas (por ejemplo, perovskita) caracterizado por una mezcla de fases con diferentes proporciones entre calcio y titanio, por ejemplo CaTiO_3 , $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, CaTi_4O_9 , CaTi_2O_5 , Ca_2TiO_4 , $\text{CaTi}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$, etc. Se puede preparar a través de una ruta seca o húmeda. La preparación seca generalmente se lleva a cabo haciendo reaccionar óxido de titanio y carbonato de calcio a temperaturas mayores de 1300°C (Izv. Akad. Nauk USSR-Neorg. Mater., 11 (1975) 1622). La preparación húmeda se puede llevar a cabo de diferentes maneras, por ejemplo, hidrotérmicamente calentando una suspensión acuosa de oxalato de titanio y un gel de titanio hidratado a $150\text{-}200^\circ\text{C}$ en un autoclave (T.R.N. Kutty y R. Vivekanandam, Mater. Lett., 5 (1987) 79-83). También se sabe obtener titanato de calcio a través de la ruta del peróxido tratando una solución acuosa de cloruro de calcio y cloruro de titanio con peróxido de hidrógeno y amoníaco, y posteriormente calcinando el precipitado obtenido (Pfaff, J.Eur.Ceram.Soc., 9, 1992, 293-299).

El documento WO 2008/017934 divulga un producto cementoso preformado con actividad fotocatalítica y su uso donde el fotocatalizador puede ser dióxido de titanio o CaTiO_3 .

Se han descrito ocasionalmente mezclas de cemento y titanato. Por ejemplo, el documento JP2000226248 describe mezclas de cemento con buena llama y resistencia a ácido que contienen un polvo cerámico que incluye titanato de potasio y dióxido de titanio.

65

Compendio

Se ha identificado ahora un nuevo material compuesto fotocatalítico en el que el titanio está estrecha y establemente integrado con un mineral actualmente usado en el campo del cemento, que es caliza. El material compuesto se obtiene haciendo reaccionar un precursor de dióxido de titanio con caliza en solución básica, seguido por lavado preciso, secado y calcinado del sólido obtenido. El material compuesto contiene caliza, dióxido de titanio y titanato de calcio, el último caracterizado por dos fases cristalinas no conocidas hasta ahora (caracterizadas y denominadas en el presente documento CT2 y CT5). El material compuesto así obtenido, que se puede usar como tal o en mezcla con otros componentes, ha mostrado una actividad fotocatalítica inesperadamente alta.

Descripción de las figuras

Figura 1: Tendencia de la superficie BET específica según la temperatura de tratamiento de material compuesto fotocatalítico STCA06.

Figura 2: Difractograma del material compuesto STCA 06.

Figura 3: Difractograma del residuo ácido del material compuesto STCA06.

Figura 4: Imágenes de MET de campo brillante de un cristal de calcita y de agregados microcristalinos.

Figura 5: Imagen de alta resolución de un grano de fase CT2.

Figura 6: Transformada de Fourier de la imagen de la figura 5 correspondiente al plano [100] con las principales periodicidades mostradas.

Figura 7: Imagen de alta resolución del grano rotado en 34,7° alrededor de la periodicidad 0,99 nm (escala 2 nm).

Figura 8: Transformada de Fourier de la imagen de la figura 7 correspondiente al plano [110] con las principales periodicidades mostradas.

Figura 9: Imágenes de MET de campo brillante de los cristales de fases CT2 (e1) y CT5 (a1, b1, c1, d1) (escala 50 nm).

Figura 10: Imagen de alta resolución de un grano de la fase CT5 obtenido (escala 2 nm).

Figura 11: Transformada de Fourier de la imagen de la figura 10 con las principales periodicidades mostradas.

Figura 12: Imagen de alta resolución de un grano de fase CT5 (escala 2 nm).

Figura 13: Transformada de Fourier de la imagen de la figura 12 con las principales periodicidades mostradas.

Figura 14: Imagen de alta resolución de un grano de fase CT5 (escala 2 nm).

Figura 15: Transformada de Fourier de la imagen de la figura 14 con las principales periodicidades mostradas.

Figura 16: Reducción de NO sobre mortero CEN según el tipo de fotocatalizador. Como tal: mortero CEN con solo cemento Italbiano. Como tal CA-01: mortero CEN con cemento Italbiano y caliza.

Figura 17: Reducción de NO_x sobre mortero CEN para el material compuesto STCA06 con respecto al cemento.

Figura 18: Reducción de NO sobre mortero CEN según la temperatura de tratamiento.

Figura 19: Reducción de etilbenceno por los productos probados en proporción a la cantidad de titanio presente.

Descripción detallada

El material compuesto fotocatalítico objeto de la invención comprende caliza, dióxido de titanio y titanato de calcio; el último está presente en parte en la forma conocida de perovskita (trazas) y en parte en la forma de dos nuevas fases cristalinas, identificadas y caracterizadas en el presente documento por primera vez, denominadas CT2 y CT5.

Para los fines de la presente invención mediante titanato de calcio en fase cristalina CT2 se quiere decir un compuesto químico cristalino que contiene calcio y titanio, presente en una proporción molar de 1:2, que tiene una fórmula empírica CaTi_2O_5 , identificado por los picos de difracción característicos: (002) d (distancia interplanar)=4,959; (210-202) d=2,890; (013) d=2,762 y (310-122) d=2,138. Estos picos se clasifican con una célula ortorrómbica que tiene los siguientes parámetros reticulares; a=7,1 Å, b=5,0 Å, c=9,9 Å.

Para los fines de la presente invención mediante titanato de calcio en fase cristalina CT5 se quiere decir un compuesto químico cristalino que contiene calcio y titanio, presente en una proporción molar de 1:5, que tiene una fórmula empírica $\text{CaTi}_5\text{O}_{11}$, identificado por los picos de difracción característicos: (002) $d=8,845$; (023) $d=4,217$; (110) $d=3,611$ y (006) $d=2,948$. Estos picos se clasifican con una célula ortorrómbica que tiene los siguientes parámetros reticulares; $a=3,8 \text{ \AA}$, $b=12,1 \text{ \AA}$, $c=17,7 \text{ \AA}$.

Para los fines de la presente solicitud los parámetros cristalográficos para las fases CT2 y CT5 indicados y reivindicados en el presente documento se pretende que sean variables en un intervalo de aproximadamente $\pm 0,5 \text{ \AA}$ para los parámetros de la célula a, b, c y en un intervalo de aproximadamente $\pm 0,05$ para las distancia interpolares d ; similarmente, las proporciones molares calcio:titanio indicadas anteriormente se pretende que sean variables en aproximadamente el $\pm 10\%$.

Las características microestructurales de las fases CT2 y CT5 se ilustran ampliamente en la parte experimental.

En los materiales compuestos objeto de la invención, las cantidades de titanato de calcio en fase CT2 y fase CT5 son muy variables: en general, la fase CT2 está presente en una mayor cantidad que CT5; por ejemplo, la proporción en peso CT2:CT5 es al menos 60:40, o al menos 80:20, o al menos 95:5. En una forma de realización de la invención el titanato de calcio está presente exclusivamente en fase CT2 o exclusivamente en fase CT5.

El titanato de calcio anteriormente mencionado en fase CT2 y/o CT5 representa por sí una forma de realización particular de la presente invención.

En el presente material compuesto, el titanato de calcio está acompañado por otros componentes, en particular caliza y dióxido de titanio, el último en forma mezclada de anatasa y rutilo. La caliza usada para formar el material compuesto es una comercialmente disponible, preferiblemente en forma finamente dividida, también comercialmente disponible (fuente de ejemplo; cava di Tinella (Fasano, Brindisi)). El área de superficie BET del compuesto generalmente varía de 10 a 150 m^2/g con valores preferidos entre 15 y 50 m^2/g , por ejemplo, entre 20 y 30 m^2/g .

El proceso para obtener los materiales compuestos descritos aquí constituye un aspecto más de la invención. Generalmente comprende hacer reaccionar caliza y un precursor de dióxido de titanio en una solución acuosa básica. Los reactivos se pueden añadir al reactor en el siguiente orden: la caliza se pone en contacto primero con la solución básica y después con el precursor. El precursor usado es preferiblemente sulfato de titanilo. En las condiciones del proceso el precursor se convierte en parte en dióxido de titanio y en parte en titanato de calcio descrito anteriormente. Preferiblemente, se usa una cantidad de precursor correspondiente a un contenido teórico (es decir, calculado considerando una conversión total del precursor a TiO_2) de aproximadamente el 40% en peso con respecto a la caliza. La solución básica se hace tal mediante el uso, por ejemplo, de NaOH. La reacción se produce durante un tiempo de entre 45 y 90 minutos, a una temperatura que varía desde 20 a 80°C. Al final de la reacción, el producto sólido resultante se recupera de la solución, se lava cuidadosamente con agua hasta la neutralidad, se seca y calcina. Si se usan reactivos que contienen sodio (por ejemplo, NaOH), el residuo de sodio en el producto sólido sometido a secado debe ser menor del 0,05% en peso (expresado como Na_2O sobre el producto seco); tal condición se obtiene fácilmente por ejemplo, lavando el producto recuperado hasta la neutralidad).

La calcinación preferiblemente tiene lugar a una temperatura que varía desde 300 a 800°C, por ejemplo, entre 450 y 700°C; se han obtenidos materiales compuestos fotocatalíticos particularmente eficaces calcinando a aproximadamente 650°C. La elección de las mejores temperaturas de calcinación subraya un aspecto particularmente inesperado de la presente invención. En efecto, se sabe por sí (e incluso experimentalmente confirmado, véase la figura 1) que el aumento en la temperatura de calcinación produce una reducción de la superficie específica del producto calcinado; por otra parte, la fotocatalisis es un fenómeno de superficie típico y tales fenómenos están predeciblemente en desventaja en condiciones de baja superficie de contacto; sorprendentemente, sin embargo, la presente invención ha mostrado la tendencia opuesta, identificando los materiales compuestos más fotocatalíticamente activos en los intervalos menores de superficie específica, obtenibles calcinando en los intervalos de temperaturas superiores.

Un objeto adicional de la presente invención es el material compuesto fotocatalítico obtenido mediante el proceso descrito anteriormente.

Desde el punto de vista de la composición elemental (detectable por fluorescencia de rayos X y absorción atómica), los materiales compuestos según la invención se pueden caracterizar adicionalmente como sigue:

Calcio (expresado como CaO)	20-50%
Titanio (expresado como TiO_2)	15-68%
Azufre (expresado como SO_3)	2-12%
Sodio (expresado como Na_2O)	< 0,05%

L.o.I (*)	3-40%
-----------	-------

(*): pérdida de ignición.

O más preferiblemente como sigue:

Calcio (expresado como CaO)	26,9%
Titanio (expresado como TiO ₂)	51,7%
Azufre (expresado como SO ₃)	7,54%
Sodio (expresado como Na ₂ O)	< 0,01%
L.o.I (*)	13,4%

5 La composición elemental dada en las tablas se refiere al material compuesto como un todo: tal material compuesto comprende, además de titanato de calcio, caliza, dióxido de titanio y posibles residuos de los reactivos usados para la reacción de formación de titanato.

10 Sin embargo, como se puede ver de las tablas, una característica del material compuesto es que está sustancialmente libre de residuos de sodio (es decir, que tiene un porcentaje de sodio, expresado como Na₂O, por debajo del 0,05% en peso sobre el producto seco). Tal característica, obtenible llevando a cabo lavados prolongados y repetidos del precipitado de la reacción, es responsable de la formación de cantidades significativas de dióxido de titanio en el compuesto. De otra manera, los materiales compuestos obtenidos similarmente, pero sin la eliminación
15 de residuos de sodio, estaban sustancialmente libres de dióxido de titanio: la última familia de materiales compuestos tiene ventajas de aplicación específicas y es el objeto de una solicitud en tramitación junto a esta del solicitante.

20 Como se subraya por las observaciones de microscopía electrónica contenidas en la parte experimental, el dióxido de titanio y el titanato de calcio están en forma de granos cristalinos de un tamaño de aproximadamente 10-150 micrómetros, íntimamente conectados a granos de caliza. Por tanto, hay claramente una fuerte unión agregativa entre la parte fotocatalítica del compuesto (titanio) y el componente soporte mineral (caliza); en estos agregados, los cristales de titanato de calcio en fase CT2 son generalmente redondeados, mientras que esos en fase CT5
25 generalmente tienen una forma de bastón característica.

La presente invención representa un ejemplo exitoso de material compuesto en el que diferentes compuestos que contienen titanio se unen estrecha y establemente a un material soporte (caliza) capaz de ser usado en el campo del cemento. La estrecha interconexión entre las partes fotocatalítica y no fotocatalítica del material compuesto obtiene una continuidad sustancial entre los sitios de absorción de los contaminantes y los sitios de descomposición de los
30 mismos, con la ventajas de alta eficacia fotocatalítica. Tal eficacia ha sido subrayada por pruebas de reducción de óxidos de N (NO_x) y VOC (hidrocarburos aromáticos), usando el material compuesto de la invención como tal, o incorporado en masa en una matriz de cemento.

Un objeto adicional de la invención es por tanto el uso de material compuesto fotocatalítico descrito anteriormente
35 como producto fotocatalítico como tal, o en la preparación de cementos y artículos manufacturados de cemento dotados con actividad fotocatalítica. El artículo manufacturado puede contener el material compuesto dispersado en masa, o superpuesto en sus superficies exteriores, como un recubrimiento: en el último caso el material compuesto fotocatalítico preferiblemente se mezcla con resinas fijadoras adecuadas, usadas para fomentar la cohesión adecuada entre el artículo manufacturado y la capa de recubrimiento. En cualquier caso, el material compuesto se
40 usa en cantidades tales como para obtener una concentración de compuesto en masa que preferiblemente varía desde el 1% al 10%, más preferiblemente entre el 2,5% y el 8,5%. Los métodos para la dispersión en masa o para el recubrimiento externo se conocen ampliamente por sí en el campo en cuestión.

Un aspecto de la invención, por tanto, se refiere a una composición fotocatalítica, en particular de tipo cementoso,
45 que comprende el material compuesto descrito anteriormente. Los elementos adicionales de la composición de cemento son los comúnmente conocidos, en particular: varios aglutinantes hidráulicos, agregados y aditivos opcionales usados en el campo del cemento. Los aglutinantes hidráulicos y los agregados (definidos, por ejemplo, por los estándares UNI ENV 197.1 y UNI 8520) son productos muy conocidos en el campo. Las composiciones según la invención se pueden proporcionar en estado fluido, o bien mezcladas con agua (para formar morteros u
50 hormigones, dependiendo de tamaño del gránulo de los agregados usados), o bien se pueden proporcionar en las formas correspondientes libres de agua (premezclas secas). Estas composiciones se usan para formar artículos manufacturados fotocatalíticos mediante moldeo adecuado en moldes y tecnologías similares; los artículos manufacturados resultantes contienen el material compuesto de la invención dispersado en masa. Alternativamente, se pueden usar como formulaciones de recubrimiento de artículos manufacturados preexistente, preferiblemente
55 coformulados con resinas fijadoras adecuadas.

La invención se ilustra de aquí en adelante no para fines limitantes mediante los siguientes ejemplos.

Parte experimental

Ejemplo 1

5 *Preparación del material compuesto (STCA06)*

Se agitaron 45 g de un relleno calcáreo comercial (origen: cava Tinella de Brindisi), resuspendidos en 160 ml de una solución de NaOH (200 g/l en agua destilada), y se dejó gotear una solución acuosa de 300 ml de TiOSO₄ (100 mg/l de TiO₂), de modo que se tuviera un contenido teórico de TiO₂ igual a aproximadamente el 40% en peso. Después de centrifugar y lavar con agua destilada el polvo se secó a 105°C en un horno ventilado. Antes de realizar el tratamiento por calor de calcinación a 450°C durante 2 horas, el producto se deshizo de modo que se obtuvo un polvo. Se trataron muestras adicionales del mismo relleno de la misma manera, calcinando a 550 y 650°C.

Ejemplo 2

15 *Caracterización microestructural*

El material compuesto STCA 06 obtenido en el ejemplo 1 (temperatura de calcinación 650°C), sometido a análisis difractométrico (difractómetro BRUEKER D8 Advance y Cuka ($\lambda_{Cu} = 1,545 \text{ \AA}$ radiación) demostró ser una mezcla polifásica compuesta de calcita, restos de perovskita, dióxido de titanio, y titanato de calcio en diferentes fases cristalinas. En particular el perfil de difracción mostró la presencia de una serie de picos no atribuibles a fases cristalinas conocidas, que se pueden referir a dos fases diferentes que demostraron ser "compuestos" que contienen titanato de calcio con proporciones Ca:Ti de 1:2 y 1:5 respectivamente (Fig. 2).

25 La posición precisa de los picos de las nuevas fases cristalinas se determinó por análisis difractométrico de la muestra después de la eliminación de la calcita por tratamiento en HCl diluido (1:10) y posterior secado a 60°C (Fig. 3).

30 Las distancias interplanares observadas (d) de las dos fases se muestran en las siguientes tablas, en donde h,k,l indica los índices de Miller y θ indica el ángulo de difracción.

distancias interplanares para CaTi₂O₅; grupo espacial: Pna2₁ a=7,1 Å, b=5,0 Å, c=9,9 Å

h	k	l	d	θ	h	k	l	d	θ	h	k	l	d	θ
0	0	2	4,96	17,87	2	1	4	1,88	48,27	2	0	6	1,50	61,87
0	1	1	4,48	19,80	0	1	5	1,85	49,35	2	3	1	1,50	61,95
1	1	0	4,10	21,66	3	1	3	1,80	50,79	0	3	3	1,49	62,09
1	1	1	3,79	23,46	1	1	5	1,79	51,11	4	1	3	1,49	62,15
2	0	0*	3,55	25,08	4	0	0	1,77	51,48	1	3	3	1,46	63,61
2	0	1	3,34	26,67	0	2	4	1,76	51,77	3	1	5	1,45	63,94
1	1	2	3,16	28,22	4	0	1	1,75	52,36	4	2	0	1,45	64,24
2	1	0	2,90	30,84	2	2	3	1,74	52,48	2	3	2	1,45	64,27
2	0	2	2,89	30,97	2	0	5	1,73	52,83	4	0	4	1,44	64,55
2	1	1	2,78	32,16	3	2	0	1,72	53,16	2	1	6	1,44	64,88
0	1	3	2,76	32,39	1	2	4	1,71	53,47	4	2	1	1,43	65,01
1	1	3	2,57	34,83	3	2	1	1,70	54,02	2	2	5	1,43	65,42
0	2	0	2,51	35,72	4	1	0	1,67	54,85	3	2	4	1,41	66,00
2	1	2	2,50	35,86	4	0	2	1,67	54,94	4	2	2	1,39	67,27
0	0	4	2,48	36,19	0	0	6	1,65	55,54	4	1	4	1,39	67,50
2	0	3	2,42	37,14	0	3	1	1,65	55,63	0	2	6	1,38	67,81
1	2	0	2,37	37,98	4	1	1	1,65	55,69	2	3	3	1,38	68,05
1	2	1	2,30	39,09	2	1	5	1,64	56,14	3	3	0	1,37	68,63
0	2	2	2,24	40,22	1	3	0	1,63	56,42	5	1	0	1,37	68,69
2	1	3	2,18	41,40	3	2	2	1,63	56,54	0	1	7	1,36	68,78
3	1	0	2,14	42,20	3	1	4	1,62	56,78	1	3	4	1,36	68,89
1	2	2	2,14	42,27	1	3	1	1,61	57,25	1	2	6	1,36	69,26
1	1	4	2,12	42,57	4	1	2	1,58	58,17	3	3	1	1,35	69,37
3	1	1	2,09	43,22	2	2	4	1,58	58,36	5	1	1	1,35	69,43
2	2	0	2,05	44,15	4	0	3	1,56	59,06	1	1	7	1,34	70,22
2	0	4	2,03	44,54	1	3	2	1,55	59,68	4	2	3	1,33	70,97
2	2	1	2,01	45,13	1	1	6	1,53	60,32	4	0	5	1,32	71,26
3	1	2	1,96	46,17	3	2	3	1,53	60,59	3	3	2	1,32	71,57
1	2	3	1,92	47,18	1	2	5	1,52	60,87	5	1	2	1,32	71,62
2	2	2*	1,89	47,99	2	3	0	1,51	61,16	2	0	7	1,32	71,65

* picos por encima de los picos principales de la anatasa

35 **distancias interplanares para CaTi₅O₁₁; grupo espacial: Cmcm a=3,8 Å, b=12,1 Å, c=17,7 Å**

h	k	l	d	°2θ	h	k	l	d	°2θ	h	k	l	d	°2θ	h	k	l	d	°2θ
0	0	2	8,85	9,99	1	3	5	2,18	41,47	1	1	9	1,73	52,96	0	8	2	1,49	62,38
0	2	0	6,04	14,66	0	4	6	2,11	42,83	1	3	8	1,73	53,02	1	7	4	1,48	62,77
0	2	1	5,71	15,50	0	2	8	2,08	43,53	0	2	10	1,70	53,94	0	0	12	1,48	62,96
0	2	2	4,99	17,77	1	1	7	2,07	43,65	1	5	6	1,68	54,74	2	2	7	1,47	63,20
0	0	4	4,43	20,05	1	5	0	2,04	44,47	2	2	4	1,67	54,84	1	1	11	1,47	63,20
0	2	3	4,22	21,04	1	5	1	2,02	44,78	0	6	6	1,66	55,22	0	8	3	1,46	63,60
1	1	0	3,61	24,62	1	3	6	2,01	44,96	0	4	9	1,65	55,74	2	4	5	1,46	63,64
0	2	4	3,57	24,93	0	6	0	2,01	45,02	2	2	5	1,61	57,20	2	0	8	1,44	64,75
1	1	1	3,54	25,13	0	6	1	2,00	45,33	2	4	0	1,60	57,41	1	7	5	1,43	64,94
1	1	2	3,35	26,63	1	5	2	1,98	45,69	1	3	9	1,60	57,51	0	2	12	1,43	65,04
1	1	3	3,08	28,95	0	6	2	1,96	46,24	2	4	1	1,60	57,66	0	8	4	1,43	65,28
0	2	5	3,05	29,22	0	4	7	1,94	46,83	2	0	6	1,59	57,82	0	4	11	1,42	65,71
0	4	0	3,02	29,58	1	5	3	1,92	47,19	1	1	10	1,59	57,97	1	5	9	1,41	65,99
0	4	1	2,97	30,01	0	6	3	1,90	47,72	1	5	7	1,59	58,13	2	4	6	1,41	66,28
0	0	6	2,95	30,27	2	0	0	1,89	48,01	2	4	2	1,58	58,43	0	6	9	1,41	66,42
0	4	2	2,86	31,29	1	1	8	1,89	48,19	0	6	7	1,57	58,59	2	2	8	1,40	66,80
1	1	4	2,80	31,95	0	2	9	1,87	48,65	1	7	0	1,57	58,79	1	3	11	1,39	67,31
1	3	0	2,76	32,44	1	3	7	1,86	48,82	1	7	1	1,56	59,04	0	8	5	1,39	67,41
1	3	1	2,72	32,84	2	0	2	1,85	49,17	0	2	11	1,55	59,39	1	7	6	1,39	67,55
0	4	3	2,69	33,32	1	5	4	1,85	49,23	2	4	3	1,55	59,70	2	6	0	1,38	67,93
0	2	6	2,65	33,79	0	6	4	1,83	49,74	1	7	2	1,55	59,80	2	6	1	1,37	68,16
1	3	2	2,63	34,02	2	2	0	1,81	50,48	2	2	6	1,54	60,00	1	1	12	1,37	68,67
1	1	5	2,53	35,47	2	2	1	1,80	50,76	0	4	10	1,53	60,60	2	6	2	1,36	68,86
1	3	3	2,50	35,92	0	4	8	1,78	51,15	1	7	3	1,52	61,05	2	4	7	1,35	69,32
0	4	4	2,49	35,99	2	2	2	1,77	51,59	0	8	0	1,51	61,39	0	8	6	1,34	69,98
1	3	4	2,34	38,43	0	0	10	1,77	51,59	2	4	4	1,51	61,44	2	6	3	1,34	70,02
0	2	7	2,33	38,57	1	5	5	1,76	51,76	0	8	1	1,50	61,64	1	5	10	1,34	70,43
0	4	5	2,30	39,19	0	6	5	1,75	52,26	1	5	8	1,50	61,88	1	7	7	1,33	70,57
1	1	6	2,29	39,40	2	0	4	1,74	52,53	1	3	10	1,49	62,28	2	2	9	1,33	70,75
0	0	8	2,21	40,75	2	2	3	1,73	52,96	0	6	8	1,49	62,33	0	6	10	1,33	70,85

Ejemplo 3

Análisis microscópico

5 Para entender mejor la naturaleza de la muestra, tanto la muestra como tal como el residuo ácido, se sometieron a análisis por microscopía electrónica de transmisión (MET). Las observaciones permitieron establecer que la muestra está compuesta de una mezcla de cristales de unos pocos micrómetros de carbonato de calcio, rodeados por agregados micro-nano cristalinos (granos) de titanato y carbonato de calcio que tienen tamaño variables desde 10 nm a 150 nm (véase la figura 4).

10 Mediante microanálisis con detector EDS ha sido posible identificar, como constituyentes principales, dos familias de cristales, una que contiene exclusivamente Ti, que demostró ser cristales de anatasa, y una con una forma ligeramente redondeada que contenía tanto Ca como Ti. Los análisis semicuantitativos hechos enfocando el haz de electrones en diferentes cristales de la última fase ha permitido establecer que la proporción Ca:Ti en esta fase, denominada aquí CT2, es aproximadamente 1:2.

20 Se realizaron imágenes de alta resolución en algunos cristales de esta fase con las correspondientes transformadas de Fourier (figuras 5-8), a partir de lo cual ha sido posible extraer información sobre parámetros de la célula para la fase CT2:

Ortorrónica: a=7,1 Å, b=5,0 Å, c=9,9 Å.

25 Las condiciones de extinción observadas son las siguientes:

0kl k+1=2n

hhl no cond (1)

30 2hhl no cond

h00 h=2n

35 0k0 k=2n (2)

Añadiendo las extinciones (1) y (2) se obtiene como posible grupo espacial **Pna21** (Herman Mauguin Symbol), correspondiente al grupo espacial 33 mostrado en International Tables of Crystallography, vol. A, "Space Groups Symmetry", V ed., Kluwer Acad. Publ. 2002).

5 Pueden existir posibles distorsiones monoclinicas y los datos de MET obtenidos no pueden excluirlas.

El software usado para clasificar simultáneamente tales patrones era QED (Belletti D., Calestani G., Gemmi M, Migliori A. - QED V 1.0: a software package for quantitative electron diffraction data treatment - Ultramicroscopy, 81 (2000) pp. 57-65).

10 A la luz de la información obtenida en la célula de esta nueva fase fue posible asignar algunos de los picos no identificados en el difractograma de la muestra STCA06 a la fase CT2.

15 Los picos restantes eran atribuibles a una fase diferente (CT5, véase posteriormente).

Los parámetros de célula de la fase CT2 se han refinado adicionalmente mediante ajuste del perfil difractométrico calculado con el real.

20 Mediante microanálisis con detector EDS se ha confirmado que la familia de cristales redondeados está conforme con la fase CT2, encontrada en la muestra del material compuesto fotocatalítico.

25 Se encontró que otros cristales de forma elongada característica (Fig. 9) contenían Ca, Ti y pequeñas cantidades de Na. Esta nueva fase cristalina, caracterizada por una proporción Ca:Ti de aproximadamente 1:5, se denomina aquí CT5. Similarmente a los que se hizo para CT2, se tomaron algunas imágenes, con las correspondientes transformadas de Fourier (véanse las figuras 10-15) de las cuales ha sido posible extraer información sobre los parámetros de la célula.

La principal característica de esta fase es una periodicidad de 17,6 Å.

30 De la clasificación simultánea de tales patrones a través de software QED (Belletti et al., op. cit.) ha sido posible derivar una posible célula para el compuesto en cuestión. La célula era ortorrómbica centrada en C:

$a=3,75$ (10) Å, $b=11,85$ (20) Å, $c=17,6$ (2) Å (error decimal).

35 Pueden existir posibles distorsiones monoclinicas y los datos de MET obtenidos no pueden excluirlas.

Las condiciones de extinción observadas son:

40 hkl $h+k=2n$

$hk0$ $h+k=2n$

$0kl$ incapaz de ser determinado

45 $h0l$ $h,l=2n$

$h00$ $h=2n$

50 $0k0$ $k=2n$

$00l$ $l=2n$

Estas extinciones son compatibles con los siguientes posibles grupos espaciales:

55 tipo C-c: $Cmc21$, $C2cm$, **$Cmcm$** (correspondiente con el grupo espacial 63, cf. International Tables of Crystallography, vol. A, "Space Groups Symmetry", V ed., Kluwer Acad. Publ. 2002) en el caso de extinción $0kl$ $k=2n$;

tipo Ccc-: $Ccc2$, $Cccm$ en el caso de extinción $0kl$, $k,l=2n$.

60 Los parámetros de célula de la fase CT5 se han refinado adicionalmente mediante ajuste del perfil difractométrico calculado con el real.

Ejemplo 4

65 *Análisis de la superficie BET específica y microporosidad*

Los valores medidos durante el análisis del nuevo material compuesto fotocatalítico STCA 06 mostrados en la tabla muestran un aumento en la superficie específica del producto tratado con calor, con respecto a la caliza tal como, con un sustancial aumento en la fracción no microporosa.

	BET m ² /g	Volumen de microporo mm ² /g	Microporos S.S.A. m ² /g	No microporos S.S.A. m ² /g
STCA 06	24,69	0	0	24,69
CA-caliza	0,84	0,01	0,03	0,81

5 El análisis de la influencia del tratamiento por calor en la superficie específica (Fig. 1), llevado a cabo en la muestra del material compuesto fotocatalítico, muestra una disminución lineal con la temperatura como se muestra en la tabla según la función:

10 $BET = -0,4312 \times T + 302,61 \text{ (m}^2\text{/g)}$ 450 < T < 650

T de calcinación °	450	550	650
BET m ² /g	110,93	60,72	24,69

Ejemplo 5

Actividad fotocatalítica en cemento: medidas de reducción de NO_x

15 El material compuesto STCA06 se mezcló con cemento blanco (Italbianco 52.5 de Rezzato) de modo que se obtuvieran cementos fotocatalíticos con porcentaje en peso de fotocatalizador en el intervalo 2,5-8,5%. Se llevaron a cabo análisis de reducción de NO_x en morteros de cemento hechos con arena normalizada CEN (según UNI 196-1) preparando pruebas en placas de Petri de 8 cm de diámetro y superficie de aproximadamente 60 cm². Los resultados obtenidos muestran un excelente comportamiento de tales cementos, comparable al del cemento que contiene anatasa comercial (Fig. 16).

20 Los valores de reducción medidos en morteros CEN que contienen el material compuesto STCA06 en diferentes concentraciones en cemento han mostrado buenos valores de reducción de NO_x ya a porcentajes de aproximadamente el 2,5% en peso (véase la figura 17).

25 La temperatura de tratamiento se demostró importante para la actividad fotocatalítica. En efecto, se observó que hay un aumento progresivo en actividad según aumenta la temperatura, como se subraya por las observaciones a 450, 550 y 650°C (Fig. 18).

Ejemplo 6

Actividad fotocatalítica en cemento: medidas de reducción de VOC

35 La evaluación de la capacidad de reducción de hidrocarburos aromáticos se llevó a cabo usando los productos fotocatalíticos puros (sin mezclar con cemento) con radiación UV. Se usó etilbenceno como una sustancia orgánica, usando un aparato de flujo típico de pruebas en catalizadores (oxidación de etilbenceno en el aire). De esta manera se determina la actividad intrínseca del material, ignorando los fenómenos difusivos. Los resultados obtenidos muestran un excelente nivel de actividad de reducción del producto. Es incluso mayor que el mejor TiO₂ comercial (Fig. 19).

REIVINDICACIONES

1. Material compuesto fotocatalítico que comprende caliza, dióxido de titanio, y titanato de calcio en las fases cristalinas CT2 y/o CT5 **caracterizado por** los siguientes picos de difracción:
 - CT2: (002) $d=4,959$; (210-202) $d=2,890$; (013) $d=2,762$ y (310-122) $d=2,138$;
 - CT5: (002) $d=8,845$; (023) $d=4,217$; (110) $d=3,611$ y (006) $d=2,948$,
 en donde el titanato de calcio en la fase CT2 tiene una fórmula empírica CaTi_2O_5 , y el titanato de calcio en la fase CT5 tiene la fórmula empírica $\text{CaTi}_5\text{O}_{11}$.
2. Material compuesto según la reivindicación 1, en donde dichos picos de la fase CT2 se clasifican con una célula ortorrómbica que tiene los siguientes parámetros reticulares: $a=7,1 \text{ \AA}$, $b=5,0 \text{ \AA}$, $c=9,9 \text{ \AA}$.
3. Material compuesto según la reivindicación 1, en donde dichos picos de la fase CT5 se clasifican con una célula ortorrómbica que tiene los siguientes parámetros reticulares: $a=3,8 \text{ \AA}$, $b=12,1 \text{ \AA}$, $c=17,7 \text{ \AA}$.
4. Material compuesto según las reivindicaciones 1-3, en donde la fase CT2 está presente en una cantidad mayor que la fase CT5.
5. Material compuesto según las reivindicaciones 1-4, que tiene una superficie BET específica que varía de 10 a $150 \text{ m}^2/\text{g}$.
6. Material compuesto según la reivindicación 5, que tiene una superficie BET específica que varía de 15 a $50 \text{ m}^2/\text{g}$.
7. Material compuesto según la reivindicación 6, que tiene una superficie BET específica que varía de 20 a $30 \text{ m}^2/\text{g}$.
8. Proceso para obtener el material compuesto descrito en las reivindicaciones 1-7, que comprende hacer reaccionar caliza y un precursor de dióxido de titanio en presencia de una solución acuosa básica, en donde la caliza se pone en contacto con la solución básica y después con el precursor, recuperar el producto sólido obtenido de esta manera, lavarlo hasta la neutralidad, secarlo y calcinarlo.
9. Proceso según la reivindicación 8, en donde el precursor es sulfato de titanilo, la solución básica contiene NaOH, y el producto sólido se calcina a una temperatura que varía de 300 a 800°C .
10. Proceso según la reivindicación 9, en donde el producto sólido se calcina a una temperatura que varía de 450 a 700°C .
11. Uso de un material compuesto como se describe en las reivindicaciones 1-7, en preparar un artículo manufacturado que tiene actividad fotocatalítica.
12. Uso según la reivindicación 11, en donde el artículo manufacturado contiene el material compuesto dispersado en masa.
13. Uso según la reivindicación 11, en donde el artículo manufacturado contiene el material compuesto superpuesto en al menos parte de su superficie externa, como un elemento de recubrimiento.
14. Composición de cemento que comprende el material compuesto fotocatalítico descrito en las reivindicaciones 1-7, agua, un aglutinante hidráulico, y opcionalmente agregados.
15. Premezcla seca que comprende el material compuesto fotocatalítico descrito en las reivindicaciones 1-7, un aglutinante hidráulico, y opcionalmente agregados.
16. Artículo manufacturado fotocatalítico que comprende, dispersado en masa o superpuesto en su superficie, el material compuesto fotocatalítico descrito en las reivindicaciones 1-7.

FIGURA 1

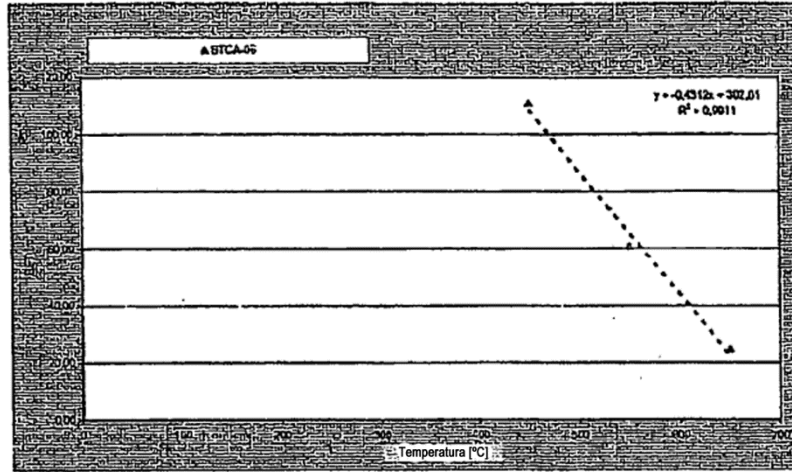


FIGURA 2

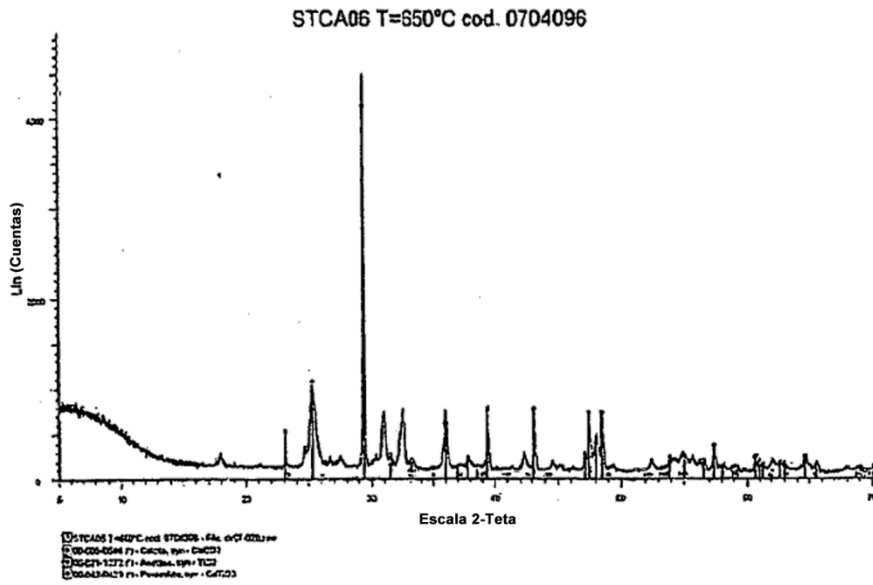




Fig. 5

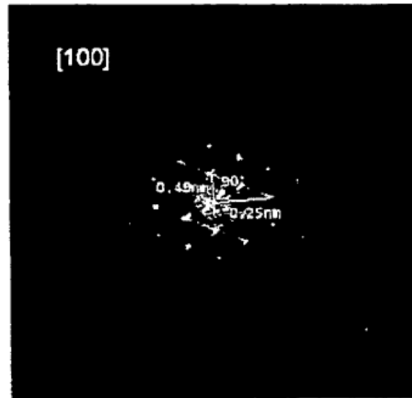


Fig. 6



Fig. 7

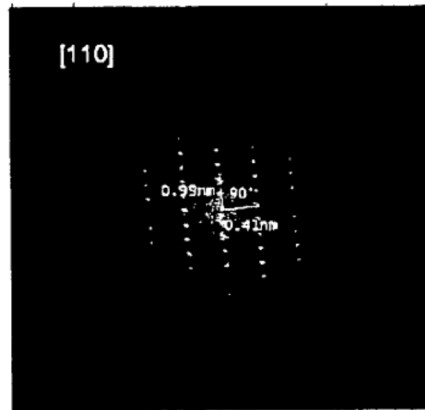


Fig. 8



Fig. 9

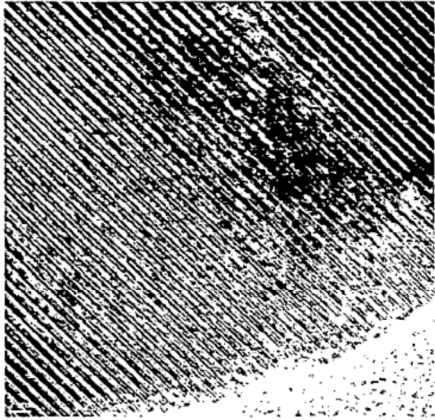


Fig. 10

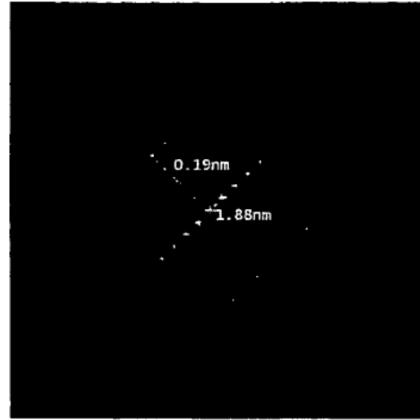


Fig. 11

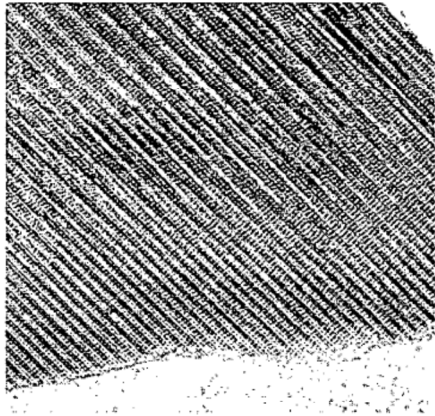


Fig. 12

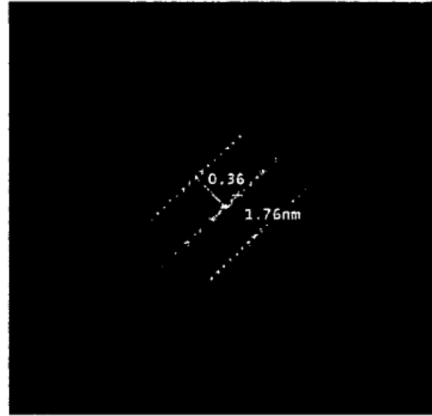


Fig. 13



Fig. 14

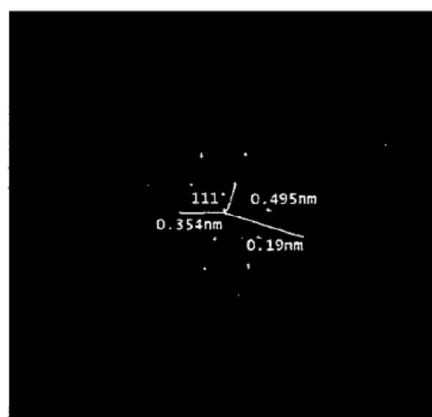


Fig. 15

FIGURA 16

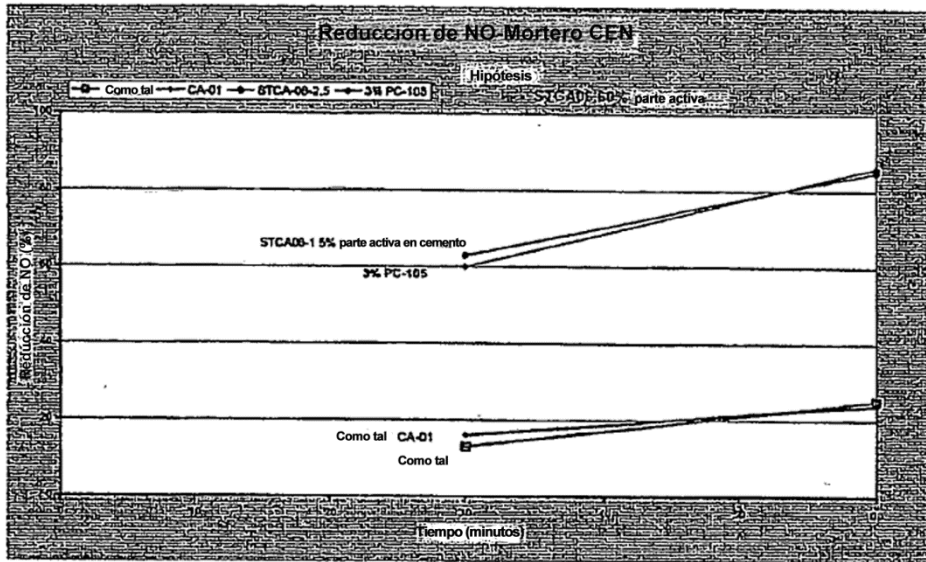


FIGURA 17

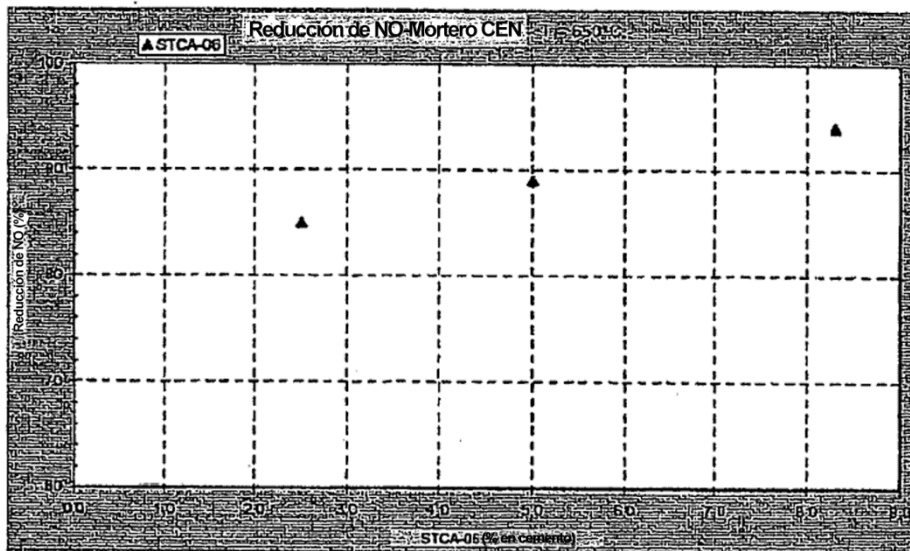


FIGURA 18

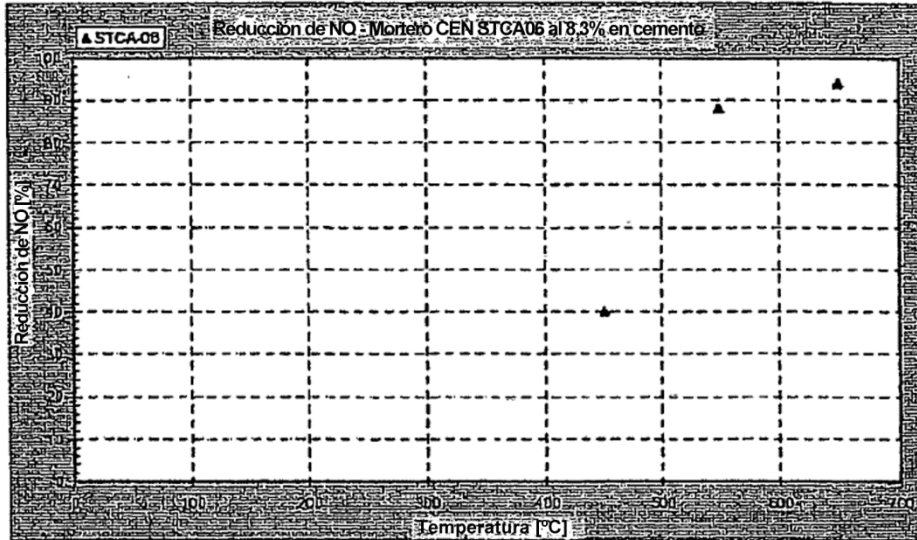


FIGURA 19

