(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 566 741**

(51) Int. CI.:

B01J 35/00 (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01)
C04B 14/30 (2006.01)
C04B 40/00 (2006.01)
C01G 23/00 (2006.01)
C01G 23/047 (2006.01)
B01J 37/06 (2006.01)
B01J 23/00 (2006.01)
B01J 23/02 (2006.01)
C04B 111/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.07.2009 E 09802459 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.01.2016 EP 2318135**

(54) Título: **Materiales compuestos fotocatalíticos que contienen titanio y caliza libres de dióxido de titanio**

(30) Prioridad:

01.08.2008 IT MI20081447

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.04.2016

(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

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 libres de dióxido de titanio

Campo de la invención

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

Estado de la técnica

El uso de dióxido de titanio en forma de anatasa como fotocatalizador en composiciones de cemento es ampliamente conocido. Las composiciones resultantes se explotan para obtener diversos elementos de construcción y artículos de fabricación dotados de propiedades fotocatalíticas, que pueden descomponer contaminantes ambientales en presencia de luz y oxígeno. En estas composiciones, el dióxido de titanio puede dispersarse en masa con los componentes restantes (documento WO-A-9805601, concedido al solicitante); alternativamente, en primer lugar se forma una base de cemento libre de dióxido de titanio, y después se recubre externamente con dióxido de titanio, mezclado opcionalmente con aglutinantes y/o adhesivos de diversos tipos. En todos estos casos, el fotocatalizador que contiene titanio está presente en forma de una simple mezcla física con los componentes minerales de la composición de cemento. La interacción que se establece en estos casos es de clase mecánica o débilmente electroestática, y por tanto no hay continuidad adecuada entre el fotocatalizador y el resto de la mezcla. Esto puede conducir a diversos problemas asociados con la interpenetración inadecuada de los componentes fotocatalíticos y de aquellos que constituyen el material inerte. Sin embargo, la estrecha interacción entre el fotocatalizador y los elementos minerales del cemento es importante para una acción fotocatalítica eficaz: en efecto, se conoce que en los cementos fotocatalíticos, el componente de cemento absorbe simultáneamente contaminantes atmosféricos a través de un proceso de equilibrio dinámico rápido con el entorno (adsorción/desorción): el contaminante adsorbido temporalmente 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 del contaminante adsorbido puede desorberse antes de que el fotocatalizador pueda actuar suficientemente, con la consecuencia de un nivel de fotocatálisis insuficiente.

En un intento por 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 se soporta sobre componentes minerales. Un ejemplo de estos productos es el dióxido de titanio soportado sobre metacaolín, descrito en la solicitud de patente MI2007A002387, concedida al solicitante. Sin embargo, como también se destaca en la solicitud mencionada en referencia a diversos soportes, la reactividad del dióxido de titanio varía enormemente dependiendo del soporte, y las propiedades del producto resultante son extremadamente variables y a menudo insatisfactorias.

Un material fotocatalítico de alto rendimiento es particularmente deseable en el caso de materiales de cemento, caracterizados por una relación coste/peso muy baja: para estos materiales, cualquier aumento en los costes de producción asociado con la adición de aditivos finos se refleja enormemente en dicha relación, arriesgándose a hacer que el producto final no sea comercializable.

En particular, el dióxido de titanio tiene un coste significativamente alto. Por tanto, puede ser útil tener materiales compuestos que estén libres de dióxido de titanio, y que a pesar de esto tengan un efecto fotocatalítico igual a o mayor que el proporcionado por el dióxido de titanio.

Actualmente, la necesidad de materiales compuestos fotocatalíticos que cumplan los requisitos mencionados anteriormente no se satisface en gran medida.

El titanato de calcio es un material con propiedades de capacidad de refracción, resistencia química y de semiconductor. Se encuentra en la naturaleza en diversas formas (por ejemplo la perovskita) caracterizadas por una mezcla de fases con diferentes razones entre calcio y titanio, por ejemplo $CaTiO_3$, $Ca_3Ti_2O_7$, $Ca_4Ti_3O_{10}$, $CaTi_4O_9$, $CaTi_2O_5$, Ca_2TiO_4, $CaTi_2O_4(OH)_2$, etc. Puede prepararse a través de la ruta en seco o en húmedo. La preparación en seco se lleva a cabo generalmente haciendo reaccionar óxido de titanio y carbonato cálcico a temperaturas mayores de 1300ºC. (Izv. Akad. Nauk USSR-Neorg. Mater., 11 (1975) 1622). La preparación en húmedo puede llevarse a cabo de diferentes maneras, por ejemplo de manera hidrotérmica calentando una suspensión acuosa de oxalato de titanilo y un gel de titanio hidratado a 150-200ºC en un autoclave (T.R.N. Kutty and R. Vivekanandam, Mater. Lett., 5 (1987) 79-83). También se conoce obtener titanato de calcio a través de la ruta de peróxido, tratando una disolución acuosa de cloruro de calcio y cloruro de titanio con peróxido de hidrógeno y amoníaco, y después calcinando el precipitado obtenido. (Pfaff, J. Eur. Ceram. Soc., 9, 1992, 293-299).

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

El documento WO 2008/017934 da a conocer un producto cementoso colado previamente con actividad

fotocatalítica y su uso, en el que el fotocatalizador puede ser o bien dióxido de titanio o bien $CaTiO_3$.

Sumario

Ahora se ha identificado un nuevo material compuesto fotocatalítico en el que el titanio está integrado estrecha y establemente con un mineral usado actualmente en el campo del cemento, que es la caliza. El material compuesto se obtiene haciendo reaccionar un precursor de dióxido de titanio con caliza en una disolución básica, recuperando el producto en condiciones particulares, secándolo y calcinando el sólido obtenido. El material compuesto, obtenido operando en presencia de sodio, contiene caliza y titanato de calcio, estando caracterizado este último por dos fases cristalinas desconocidas hasta ahora (en el presente documento caracterizadas y denominadas CT2 y CT5). El material compuesto así obtenido, que puede usarse como tal o en mezcla con otros componentes, ha mostrado una actividad fotocatalítica inesperadamente alta.

Descripción de las figuras

Figura 1: Difractograma del material compuesto STCA02

Figura 2: Difractograma del residuo de ácido del material compuesto STCA02

Figuras 3, 4: Imágenes en MET de campo claro de un cristal de calcita y de los áridos micronanocristalinos (escala 0,5 µm)

Figura 5: Imagen en MET de campo claro de los cristales de fases CT2 (h1, o1, l1, m1) y CT5 (g1 y n1) (escala 100 nm)

Figura 6: Imagen en MET de campo claro de los cristales de fases CT2 (e1) y CT5 (a1, b1, c1, d1) (escala 50 nm)

Figura 7: Reducción de NO en mortero CEN según el tipo de fotocatalizador. Como tal: Mortero CEN con solo cemento Italbianco. Como tal CA-01: Mortero CEN con cemento Italbianco y caliza.

Figura 8: Reducción de NO_x en mortero CEN por el material compuesto STCA02 con respecto al cemento.

Descripción detallada

El material compuesto fotocatalítico objeto de la invención comprende caliza y titanato de calcio; este último está presente en parte en la forma conocida de perovskita (trazas) y en parte en 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, por titanato de calcio en fase cristalina CT2 se entiende un compuesto químico cristalino que contiene calcio y titanio, presentes en una razón molar de 1:2, que tiene la 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 indexan con una celda ortorrómbica que tiene los siguiente parámetros reticulares: a=7,1 Å, b=5,0 Å, c=9,9 Å.

Para los fines de la presente invención, por titanato de calcio en fase cristalina CT5 se entiende un compuesto químico cristalino que contiene calcio y titanio, presentes en una razón molar de 1:5, que tiene la fórmula empírica $CaTi_5O_{11}$, 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 indexan con una celda ortorrómbica que tiene los siguiente parámetros reticulares: a=3,8 Å, b=12,1 Å, c= 17,7 Å.

Para los fines de la presente solicitud, se entiende que los parámetros cristalográficos para las fases CT2 y CT5 indicados y reivindicados en el presente documento son variables dentro de un intervalo de aproximadamente ± 0,5 Å para los parámetros de la celda a, b, c, y dentro de un intervalo de aproximadamente ± 0,05 para las distancias interplanares d; de manera similar, se entiende que las razones molares de calcio:titanio indicadas anteriormente sean variables en aproximadamente ± el 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 la fase CT2 y en la fase CT5 son ampliamente variables: preferiblemente están presentes en cantidades similares. En una realización de la invención, el titanato de calcio está presente exclusivamente en la fase CT2 o exclusivamente en la fase CT5.

El titanato de calcio mencionado anteriormente en la fase CT2 y/o CT5 representa *per se* y constituye una realización particular de la presente invención. La caliza usada para formar el material compuesto es la comercialmente disponible, preferiblemente en forma finamente dividida, también comercialmente disponible (fuente de ejemplo: cava di Tinella (Fasano, Brindisi))

El área superficial mediante BET del material compuesto generalmente oscila entre 1 y 150 m^2/g, con valores preferidos de entre 2 y 20 m^2/g, por ejemplo de entre 5 y 10 m^2/g.

El procedimiento para obtener los materiales compuestos descritos en el presente documento constituye un aspecto adicional de la invención. Generalmente comprende hacer reaccionar caliza y un precursor de dióxido de titanio en una disolución básica que contiene iones de sodio. La caliza se pone en contacto primero con una disolución básica y después con el precursor. El precursor usado es preferiblemente sulfato de titanilo. La disolución básica que contiene iones de sodio es preferiblemente una disolución acuosa de NaOH. En las condiciones del procedimiento, el precursor se convierte totalmente en titanato de calcio. Preferiblemente, se usa una cantidad de precursor correspondiente a un contenido teórico de TiO_2 (es decir, calculado considerando una conversión total del precursor en TiO_2) de aproximadamente el 20% en peso con respecto a la caliza. La reacción continúa por un tiempo de entre 45 y 90 minutos, a una temperatura que oscila entre 20 y 80ºC. Al final de la reacción, el producto sólido resultante se recupera de la disolución, se lava opcionalmente, después se seca y se calcina. El lavado generalmente tiene lugar con agua; en cualquier caso debe ser parcial, con el fin de no eliminar completamente los residuos de sodio que proceden de la disolución básica usada. Alternativamente, el sólido puede lavarse completamente (o si no puede usarse una disolución básica que no contenga sodio) y después puede introducirse una cantidad suficiente de sodio, por ejemplo dispersando el sólido en una disolución acuosa adecuada que tenga una concentración de iones de sodio adecuada. En efecto, se ha observado que en presencia de sodio (al menos el 0,05% en peso, expresado como Na_2O sobre el producto seco), el precursor de TiO_2 usado no se convierte en TiO_2, sino que se obtiene sustancialmente titanato de calcio de forma exclusiva; el material compuesto está así sustancialmente libre de dióxido de titanio. Por “sustancialmente libre de” se entiende un material compuesto en que el dióxido de titanio está ausente, o si no está presente en cantidades no mayores del 2% en peso.

La presencia de sodio al final del lavado puede someterse a prueba mediante métodos conocidos en el campo, por ejemplo a través de la prueba de llama, fluorescencia de rayos X y absorción atómica, etc. En caso de que se opte por no lavar el sólido de reacción, se garantiza en cualquier caso la presencia de cantidades sustanciales de sodio en el producto (que se derivan de la disolución básica inicial) y no es necesario que se someta a prueba analíticamente.

La calcinación tiene lugar preferiblemente a una temperatura que oscila entre 300 y 800ºC, por ejemplo entre 450 y 700ºC; materiales compuestos fotocatalíticos particularmente eficaces se han obtenido calcinando a aproximadamente 650ºC.

Tratamientos con calor por debajo de 525ºC son menos preferibles ya que necesitan tiempos prolongados (más de 24 horas) para la formación de los titanatos de calcio deseados. La velocidad de reacción a temperaturas de entre 550 y 650ºC es alta. Preferiblemente han de evitarse temperaturas de más de 700ºC porque producen el comienzo de la descarbonatación de la caliza.

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

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

Calcio (expresado como CaO)	20 - 50%
Titanio (expresado como TiO_2)	15 - 68%
Azufre (expresado como SO_3)	0 - 5%
Sodio (expresado como Na_2O)	$\geq$ 0,05%
L.o.I. (*)	9 - 40%

(*): pérdida por ignición

O más preferiblemente tal como sigue:

Calcio (expresado como CaO)	43,8%
Titanio (expresado como TiO_2)	24,3%
Azufre (expresado como SO_3)	< 0,1%
Sodio (expresado como Na_2O)	0,64%
L.o.I. (*)	31,0%

La composición elemental facilitada en las tablas se refiere al material compuesto como un todo: tal material compuesto comprende, además de titanato de calcio, caliza y residuos de los reactivos usados para la reacción de formación de titanato. En particular, el análisis confirma la presencia de cantidades de sodio no insignificantes en el material compuesto, responsables de la conversión completa del precursor de TiO_2 en titanato de calcio. En efecto, se ha observado que los materiales compuestos obtenidos de manera similar, pero lavando cuidadosamente el sólido de reacción hasta que se hayan eliminado sustancialmente todas las trazas de sodio (residuo de sodio por debajo del 0,05% en peso, expresado como Na_2O sobre el producto seco), contenían cantidades sustanciales de dióxido de titanio en mezcla con el titanato de calcio: ambos productos derivados de la conversión del precursor de

TiO_2; el grupo de materiales compuestos así obtenidos tiene ventajas de aplicación específicas y es el objeto de una solicitud de patente en tramitación junto con la presente del solicitante.

Como se destaca por las observaciones de microscopía electrónica contenidas en la parte experimental, el titanato de calcio en los presentes materiales compuestos está en forma de granos cristalinos de un tamaño de aproximadamente 10-150 micrómetros, estrechamente conectados a granos de caliza. Existe por tanto claramente una fuerte unión de agregación entre la parte fotocatalítica del material compuesto (titanato de calcio) y el componente mineral de soporte (caliza); dentro de estos áridos, los cristales de titanato de calcio en la fase CT2 son generalmente redondeados, mientras que los que están en la fase CT5 generalmente tienen una forma de varilla característica.

La presente invención representa un ejemplo satisfactorio de material compuesto en el que el titanato de calcio está estrecha y establemente unido a un material de soporte (caliza) que puede usarse en el campo del cemento. La estrecha interconexión entre las partes fotocatalíticas y no-fotocatalíticas del material compuesto obtiene una continuidad sustancial entre los sitios de absorción de los contaminantes y los sitios de descomposición de los mismos, con la ventaja de una eficacia fotocatalítica alta. Tal eficacia se ha destacado mediante pruebas de reducción de N-óxidos (NO_x) y COV (hidrocarburos aromáticos), usando el material compuesto de la invención o bien como tal, o bien incorporado en masa en una matriz de cemento.

Con la presente invención se ha obtenido un material compuesto de múltiples fases altamente integrado, libre de dióxido de titanio, que tiene una actividad fotocatalítica alta, particularmente adecuado para incorporarse en matrices de cemento.

A pesar de la falta de TiO_2, la actividad fotocatalítica “absoluta” del material compuesto (expresada como cantidad de NO reducido) demostró ser inesperadamente similar a la de productos comerciales equivalentes que contienen el fotocatalizador mejor conocido (dióxido de titanio como anatasa, PC-105, Millenium). La actividad fotocatalítica relativa (expresada como la razón entre la cantidad de NO reducido y el peso total de titanio presente en el material compuesto) demostró ser aún mayor que la de materiales compuestos similares que contienen el mismo titanato de calcio y dióxido de titanio: por tanto, para el titanato de calcio de la invención y sus materiales compuestos, hay una actividad fotocatalítica intrínsecamente mayor que la de dióxido de titanio, siendo este último el fotocatalizador considerado hasta ahora de elección.

Un objeto adicional de la invención es el uso del material compuesto fotocatalítico descrito anteriormente como producto fotocatalítico como tal, o en la preparación de cementos y artículos de cemento de fabricación dotados de actividad fotocatalítica. El artículo de fabricación puede contener el material compuesto dispersado en masa, o estratificado sobre sus superficies exteriores, como recubrimiento: en este último caso, el material compuesto fotocatalítico se mezcla preferiblemente con agentes de pegajosidad adecuados, usados para fomentar una cohesión adecuada entre el artículo de fabricación y la capa de recubrimiento. En cualquier caso, el material compuesto se usa en cantidades tales como para obtener una concentración de material compuesto en masa que oscila preferiblemente entre el 1% y el 15%, más preferiblemente entre el 2% y el 10%. Los métodos para la dispersión en masa o para el recubrimiento exterior se conocen ampliamente *per se* en el campo en cuestión. Por tanto, un aspecto de la invención se refiere a una composición fotocatalítica, en particular del tipo cementoso, que comprende el material compuesto descrito anteriormente. Los elementos adicionales de la composición de cemento son los conocidos comúnmente, en particular: diversos aglutinantes hidráulicos, áridos y aditivos opcionales usados en el campo del cemento. Los aglutinantes hidráulicos y los áridos (definidos por ejemplo por las normas UNI ENV 197.1 y UNI 8520) son productos ampliamente conocidos en el campo. Las composiciones según la invención pueden proporcionarse en estado líquido, o si no mezcladas con agua (para formar morteros u hormigones, dependiendo del tamaño de gránulo de los áridos usados), o si no pueden proporcionarse en las formas libres de agua correspondientes (premezclas secas). Estas composiciones se usan para formar artículos de fabricación fotocatalíticos mediante colada en moldes adecuada y tecnologías similares; los artículos de fabricación resultantes contienen el material compuesto de la invención dispersado en masa. Alternativamente, pueden usarse como formulaciones de recubrimiento de artículos de fabricación preexistentes, preferiblemente coformuladas con agentes de pegajosidad adecuados.

La invención se ilustra a continuación en el presente documento sin fines limitativos mediante los siguientes ejemplos.

Parte experimental

Ejemplo 1

Preparación del material compuesto (STCA02)

Se agitaron 280 g de un material de relleno calcáreo comercial (origen: cava Tinella di Brindisi), se suspendieron en 700 ml de una disolución de NaOH (200 g/l en agua destilada) y se añadió gota a gota una disolución acuosa de 700 ml de $TiOSO_4$ (100 g/l de TiO_2) para tener un contenido teórico de TiO_2 igual a aproximadamente el 20% en peso. Se filtró el polvo obtenido y se lavó parcialmente con agua destilada, manteniendo así una parte del sodio que se deriva del NaOH en el sólido. Se secó entonces el polvo a 105ºC en un horno ventilado. Antes de llevar a cabo el

tratamiento con calor de calcinación a 650ºC durante 2 horas, se disgregó el producto para obtener un polvo.

Ejemplo 2

Alternativa para la preparación del material compuesto (STCA02)

Se agitaron 280 g de un material de relleno calcáreo comercial (origen: cava Tinella di Brindisi), se suspendieron en una disolución acuosa 2 M de NH_4HCO_3 (ligeramente en exceso con respecto al sulfato de titanilo) y se añadió gota a gota una disolución acuosa de 700 ml de $TiOSO_4$ (100 g/l de TiO_2), para tener un contenido teórico de TiO_2 igual a aproximadamente el 20% en peso. Se filtró el polvo obtenido y se lavó completamente con agua destilada. Se secó entonces el polvo a 105ºC en un horno ventilado. Entonces se dispersó de nuevo el producto sólido en una disolución acuosa a una concentración de NaOH conocida (la concentración es tal como para introducir la cantidad deseada de Na, expresada como Na_2O, sobre el sólido) y se mantuvo con agitación hasta que la disolución estuvo completamente seca. Antes de llevar a cabo el tratamiento con calor de calcinación a 650ºC durante 2 horas, se disgregó el producto para obtener un polvo.

Ejemplo 3

Caracterización microestructural.

El material compuesto STCA02 obtenido en el ejemplo 1, sometido a radiación de análisis difractométrico (difractómetro BRUKER D8 Advance y CuKα (λ_{Cu}=1,545 Å), demostró ser una mezcla de múltiples fases que consiste en calcita, trazas de perovskita 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 pueden referirse a dos fases diferentes (CT2 y CT5) que demostraron ser compuestos que contienen titanato de calcio con razones de Ca:Ti 1:2 y 1:5 respectivamente (véase la figura 1). Los picos atribuibles a las dos fases son de intensidad similar, lo que indica que están presentes en el material compuesto en cantidades comparables.

La posición precisa de los picos de las nuevas fases cristalinas se determinó mediante análisis difractométrico de la muestra tras la eliminación de la calcita por tratamiento en HCl diluido (1:10) y posterior secado a 60ºC (figura 2).

Las distancias interplanares (d) observadas de las dos fases se muestran en las siguientes tablas, en las que h, k, l indican los índices de Miller y º2θ indica el ángulo de difracción.

Distancias interplanares para $CaTi_2O_5$; grupo espacial: $Pna2_1$ a=7,1 Å, b=5,0 Å, c=9,9 Å

h	k	l	d	º2θ		h	k	l	d	º2θ		h	k	l	d	º2θ
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 encima de los principales picos de la anatasa.

Distancias interplanares, d, para el $CaTi_5O_{11}$; grupo espacial: Cmcm a=3,8 Å, b=12,1 Å, c=17,7 Å

h	k	l	d	º2θ	h	k	l	d	º2θ	h	k	l	d	º2θ	h	k	l	d	º2θ
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 4

Análisis por microscopía.

Con el fin de entender mejor la naturaleza de la muestra, tanto la muestra como tal como el residuo de ácido se sometieron a análisis por microscopía electrónica de transmisión (MET). Las observaciones permitieron establecer que la muestra consistía en una mezcla de cristales de carbonato de calcio de algunos micrómetros y de áridos (granos) de carbonato y titanato de calcio micronanocristalinos que tenían un tamaño variable de desde 50 hasta 300 nm (véanse las figuras 3 y 4).

Mediante el microanálisis con un detector de EDS ha sido posible identificar dos familias de cristales que contienen tanto Ca como Ti, una con una forma redondeada característica, la otra con una forma alargada (figuras 5, 6). Los análisis semicuantitativos realizados mediante enfocando del haz de electrones sobre diferentes cristales de la primera fase han permitido establecer que la razón Ca:Ti en esta fase, denominada en el presente documento CT2, es de aproximadamente 1:2.

Se obtuvieron imágenes de alta resolución en algunos cristales de esta fase con las correspondientes transformadas de Fourier, de las que ha sido posible extraer información sobre los parámetros de celda para la fase CT2:

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

Las condiciones de extinción observadas son las siguientes:

0kl k+l=2n

hhl no cond. (1)

2hhl no cond.

h00 h=2n

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 las International Tables of Crystallography, vol. A, “Space Groups Symmetry”, V ed., Kluver Acad. Publ. 2002).

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

El software usado para indexar simultáneamente tales patrones fue QED (Belletti D., Calestani G., Gemmi M, Migliori A. - QED V 1.0: un paquete de software para el tratamiento de datos cuantitativos de difracción de electrones - Ultramicroscopy, 81 (2000) págs. 57-65).

Ante la información obtenida acerca de la celda de esta nueva fase fue posible asignar algunos de los picos no identificados en el difractograma de la muestra STCA06 a la fase CT2.

Los picos restantes son atribuibles a una fase diferente (CT5, véase más adelante).

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

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

Se encontró que otros cristales de forma alargada característica contienen Ca, Ti y pequeñas cantidades de Na. Esta nueva fase cristalina, caracterizada por una razón Ca:Ti de aproximadamente 1:5, se denomina en el presente documento CT5. De manera similar a lo que se hizo para CT2, se tomaron algunas imágenes de alta resolución, con las correspondientes transformadas de Fourier de las que ha sido posible extraer información sobre los parámetros de celda.

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

De la indexación simultánea de tales patrones a través del programa QED (Belletti *et al.*, óp.cit.) ha sido posible deducir una posible celda para el compuesto en cuestión. La celda era ortorrómbica centrada en C:

a=3,8 (10) A, b=12,1 (20) A, c=17,7 (2) A (error decimal)

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

Las condiciones de extinción observadas son:

hkl h+k=2n

hk0 h+k=2n

0kl no puede determinarse

h0l h,l=2n

h00 h=2n

0k0 k=2n

001 l=2n

Estas extinciones son compatibles con los posibles grupos espaciales siguientes:

tipo C-c-: Cmc21, C2cm, Cmcm (correspondiente al grupo espacial 63, véanse las International Tables of Crystallography, vol. A, “Space Groups Symmetry”, V ed., Kluver Acad. Publ. 2002) en el caso de la extinción 0k1 k=2n;

tipo Ccc-:Ccc2, Cccm en el caso de la extinción 0k1 k, l=2n.

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

Ejemplo 5

Análisis de la superficie mediante BET específica y microporosidad.

Los valores medidos durante el análisis del nuevo material compuesto fotocatalítico STCA02 mostrados en la tabla muestran un aumento en la superficie específica del producto tratado con calor (650ºC), con respecto a la caliza como tal, con un aumento en la fracción no microporosa.

	BET m^2/g	Volumen de microporo mm^2/g	Microporos de S.S.A m^2/g	Sin microporos de S.S.A m^2/g
STCA02	5,11	0,59	1,65	3,46

CA - caliza	0,84	0,01	0,03	0,81

Al trabajar a diferentes temperaturas también se ha observado que el área superficial generalmente tiende a disminuir conforme aumenta la temperatura de calcinación.

Ejemplo 6

Actividad fotocatalítica en cemento: Mediciones de reducción de NO_x.

Se mezcló el material compuesto STCA02 con cemento blanco (Italbianco 52,5 de Rezzato) para obtener cementos fotocatalíticos con un porcentaje en peso de fotocatalizador dentro del intervalo del 2,0 – el 8,5%. Los análisis de reducción de NO_x se llevaron a cabo en morteros de cemento compuestos de arena CEN normalizada (según la norma UNI 196-1) preparando pruebas en placas Petri con un diámetro de 8 cm y una superficie de aproximadamente 60 cm^2. Los resultados obtenidos muestran un comportamiento excelente de tales cementos, comparable al del cemento que contiene anatasa comercial (figura 7).

Los valores de reducción medidos en los morteros CEN que contienen el material compuesto STCA02 a diferentes concentraciones sobre cemento han mostrado muy buenos valores de reducción de NO_x ya a porcentajes de alrededor del 2,5% en peso. (Véase la figura 7)

La actividad fotocatalítica tiende a aumentar conforme aumenta la temperatura de calcinación de la muestra.

Ejemplo 7

Actividad fotocatalítica en cemento: mediciones de reducción de COV.

La evaluación de la capacidad de reducción de hidrocarburos aromáticos se llevó a cabo usando productos fotocatalíticos puros (no mezclados con cemento) bajo radiación UV. Se usó etilbenceno como sustancia orgánica, usando un dispositivo de flujo típico de pruebas sobre catalizadores (oxidación de etilbenceno en aire). De esta manera se determinó la actividad intrínseca del material, despreciando los fenómenos de difusión. Los resultados obtenidos muestran un excelente nivel de actividad de reducción del producto. Es mayor que el mejor TiO_2 comercial (figura 8).

REIVINDICACIONES:

1. Material compuesto fotocatalítico sustancialmente libre de dióxido de titanio, en el que “sustancialmente libre” significa un material compuesto en el que el dióxido de titanio está ausente o está presente en cantidades no mayores del 2% en peso, que comprende caliza y titanato de calcio en las fases cristalinas CT2 y/o CT5, caracterizado por los picos de difracción siguientes:

   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 el que el titanato de calcio en la fase CT2 tiene la fórmula empírica $CaTi_2O_5$ y el titanato de calcio en la fase CT5 tiene la fórmula empírica $CaTi_5O_{11}$.

2. Material compuesto según la reivindicación 1, en el que dichos picos de la fase CT2 se indexan con una celda ortorrómbica que tiene los siguientes parámetros reticulares: a=7,1 Å, b=5,0 Å, c=9,9 Å.

3. Material compuesto según la reivindicación 1, en el que dichos picos de la fase CT5 se indexan con una celda ortorrómbica que tiene los siguientes parámetros reticulares: a=3,8 Å, b=12,1 Å, c=17,7 Å.

4. Material compuesto según las reivindicaciones 1-3, en el que la fase CT2 está presente en una cantidad igual o similar a la fase CT5.

5. Material compuesto según las reivindicaciones 1-4, que tiene una superficie específica mediante BET que oscila entre 1 y 150 m^2/g.

6. Material compuesto según la reivindicación 5, que tiene una superficie específica mediante BET que oscila entre 2 y 20 m^2/g.

7. Material compuesto según la reivindicación 6, que tiene una superficie específica mediante BET que oscila entre 5 y 10 m^2/g.

8. Procedimiento 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 disolución básica, en el que la caliza se pone en contacto con la disolución básica y después con el precursor, recuperar el producto sólido así obtenido, opcionalmente lavarlo, después secarlo y calcinarlo, en el que:

   (a) dicha disolución básica contiene iones de sodio y dicho lavado se realiza de manera que no se elimina totalmente el sodio presente,

   (a’) o dicha disolución básica contiene iones de sodio, dicho lavado elimina totalmente el sodio presente y el producto que va a calcinarse se complementa con un compuesto que contiene sodio,

   (a”) o dicha disolución básica no contiene iones de sodio y dicho producto sólido opcionalmente lavado, secado se añade a un compuesto que contiene sodio y después se calcina.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el producto que va a calcinarse contiene una cantidad residual de sodio de al menos el 0,05% en peso.

10. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el precursor es sulfato de titanilo, la disolución básica contiene NaOH y el producto sólido se calcina a una temperatura que oscila entre 300 y 800ºC.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que el producto sólido se calcina a una temperatura que oscila entre 450 y 700ºC.

12. Uso de un material compuesto según las reivindicaciones 1-7, en la preparación de un artículo de fabricación que tiene actividad fotocatalítica.

13. Uso según la reivindicación 12, en el que el artículo de fabricación contiene el material compuesto dispersado en masa.

14. Uso según la reivindicación 12, en el que el artículo de fabricación contiene el material compuesto estratificado sobre al menos parte de su superficie externa, como elemento de recubrimiento.

15. Composición de cemento que comprende el material compuesto fotocatalítico descrito en las reivindicaciones 1-7, agua, un aglutinante hidráulico.

16. Premezcla seca que comprende el material compuesto fotocatalítico descrito en las reivindicaciones 1-7, un aglutinante hidráulico.

17. Artículo de fabricación fotocatalítico que comprende el material compuesto descrito en las reivindicaciones 1-7, dispersado en masa o estratificado sobre su superficie.

FIGURA 1

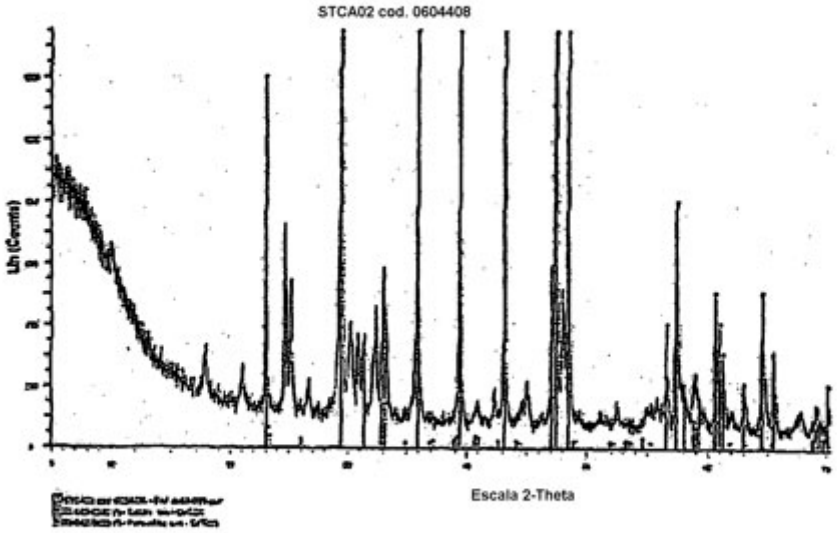

FIGURA 2

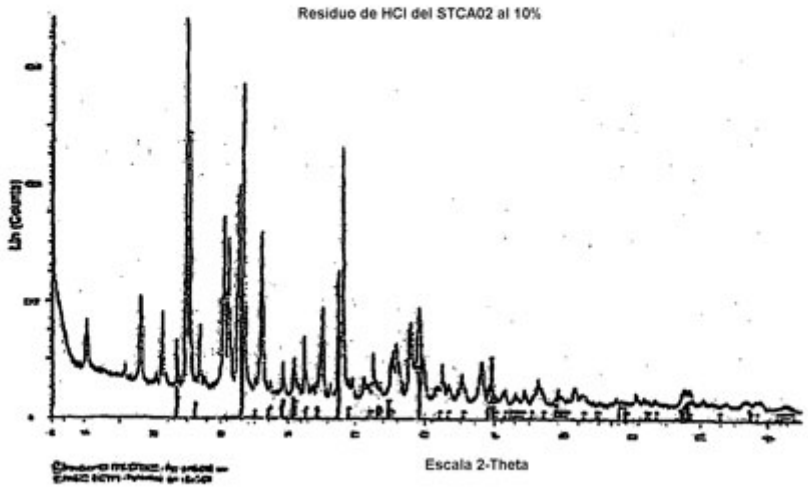

FIGURA 3

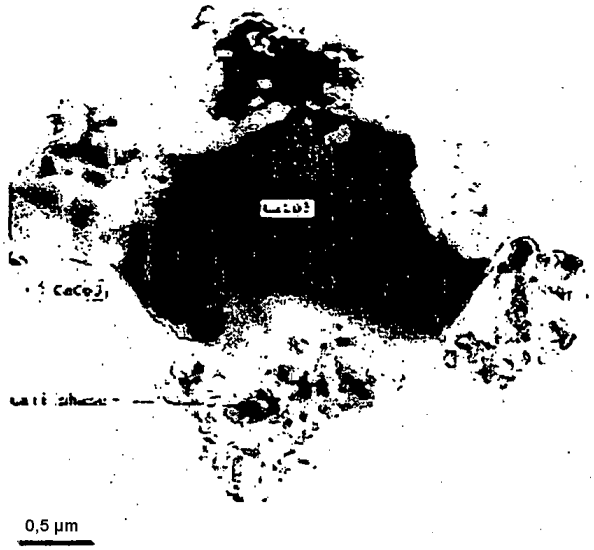

FIGURA 4

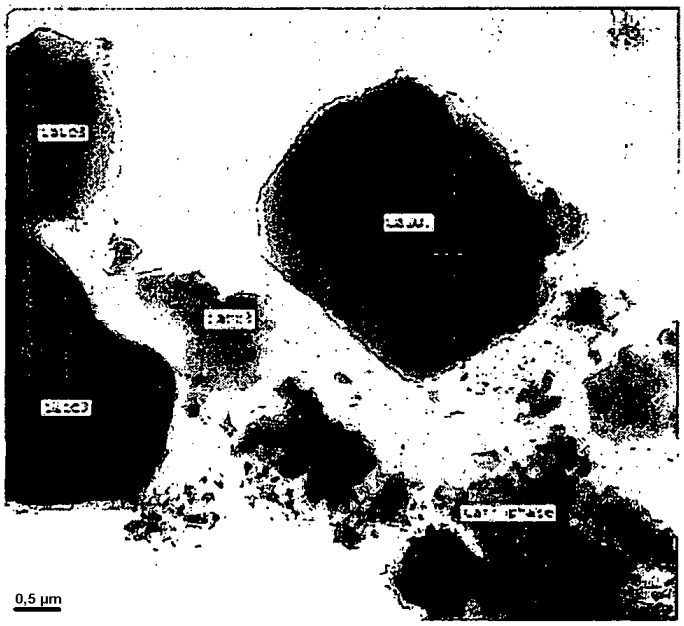

FIGURA 5

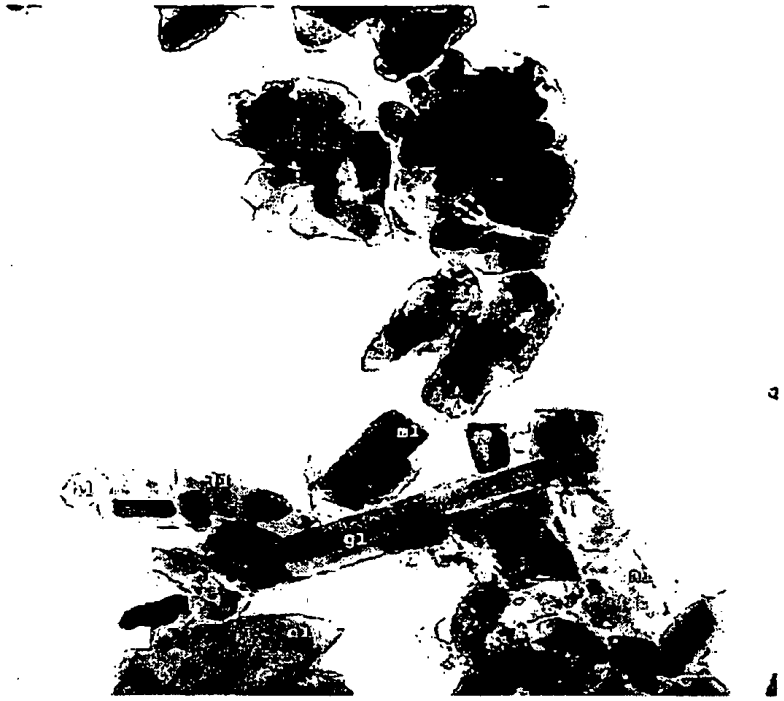

FIGURA 6

FIGURA 7

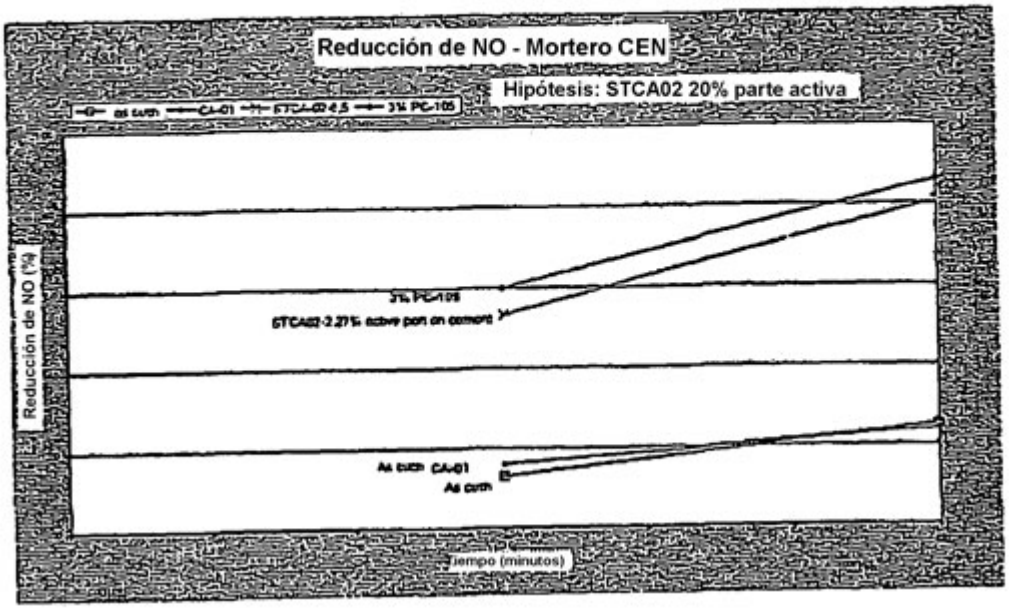
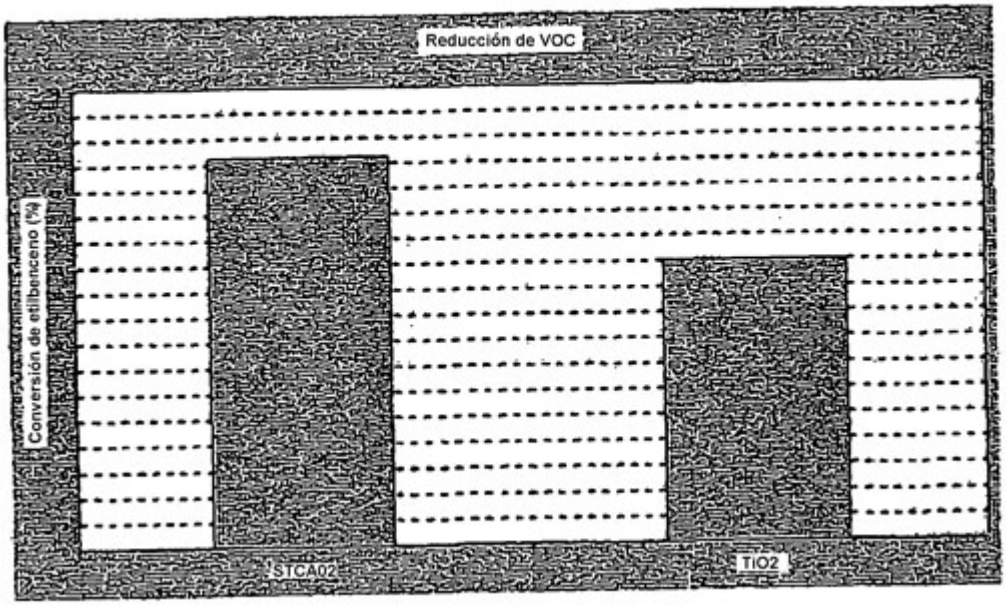
FIGURA 8