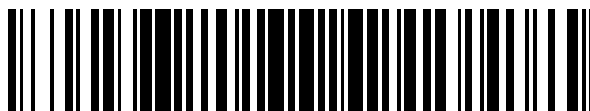


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 590 913**

51 Int. Cl.:

C04B 14/30 (2006.01)

C04B 28/02 (2006.01)

E01C 5/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.02.2004 PCT/EP2004/001525**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.09.2004 WO04074202**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.02.2004 E 04712011 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.06.2016 EP 1601626**

54 Título: **Adoquín para pavimento basado en cemento para la pavimentación fotocatalítica para la reducción de contaminantes urbanos**

30 Prioridad:

18.02.2003 IT MI20030291

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

24.11.2016

73 Titular/es:

**ITALCEMENTI S.P.A. (100.0%)
VIA CAMOZZI, 24
24121 BERGAMO, IT**

72 Inventor/es:

**CASSAR, LUIGI;
CUCITORE, ROBERTO y
PEPE, CARMINE**

74 Agente/Representante:

RUO , Alessandro

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 590 913 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

Adoquín para pavimento basado en cemento para la pavimentación fotocatalítica para la reducción de contaminantes urbanos

Campo de la invención

[0001] La presente invención se refiere a un adoquín para pavimento basado en cemento para la pavimentación fotocatalítica para la reducción de contaminantes urbanos, más específicamente a un adoquín para pavimento que comprende una capa superficial basada en una composición cementosa con propiedades fotocatalíticas capaces de disminuir los contaminantes orgánicos e inorgánicos, tales como compuestos aromáticos poliméricos de condensación, aldehídos, benceno, carbón negro equivalente a PM10, óxidos de nitrógeno (NO_x) y de azufre (SO_x), monóxido de carbono (CO) y una capa de base de naturaleza cementosa.

Técnica anterior

[0002] La contaminación atmosférica es causada por la presencia de una o más sustancias indeseables o extrañas en el aire, en cantidades y durante un tiempo suficiente para modificar la salubridad del aire y crear un riesgo para la salud humana.

[0003] Al tener en cuenta la cantidad de aire inhalado cada día por una persona (de 6 a 9 litros de aire por minuto en reposo, que es aproximadamente de 9 a 13 metros cúbicos de aire por día), es fácil de comprender su importancia para la salud y los riesgos relacionados con la inhalación de aire contaminado.

[0004] Por lo general, las principales fuentes de contaminación se forman a partir de emisiones atmosféricas derivadas de los procesos de producción (industrias y empresas pequeñas) y los procesos de combustión (calefacción y tráfico de vehículos).

[0005] La principal fuente de contaminación proviene del tráfico de vehículos. Esta es responsable de las emisiones atmosféricas de productos de combustión de los motores, polvos liberados mediante el desgaste de los frenos, neumáticos y la superficie de la carretera y, finalmente, por los hidrocarburos que se evaporan de los depósitos de combustible de los vehículos.

[0006] Los gases de escape de los vehículos de motor, que se derivan de una combustión incompleta, incluyen numerosas sustancias en forma de gases y polvos.

[0007] Entre ellas, las principales sustancias son: monóxido de carbono (CO); óxidos de nitrógeno (NO_x); óxidos de azufre (SO_x); compuestos orgánicos volátiles (COV); partículas suspendidas totales (PST) que contienen un gran número de contaminantes: plomo, cadmio, hidrocarburos aromáticos policíclicos, por citar solo los más significativos.

[0008] La gran contribución del tráfico de vehículos para las emisiones atmosféricas se confirma también por el hecho de que la contaminación en las áreas urbanas ya no se limita al invierno, sino que se ha convertido, con episodios más o menos agudos, una constante durante todo el año. Los contaminantes atmosféricos antes mencionados tienen una acción irritante sobre las mucosas, en particular las de las vías respiratorias. Para resolver estos problemas se han propuesto diferentes soluciones; uno de los más interesantes se refiere a la utilización de materiales de cemento que contienen fotocatalizadores que, aplicados a las paredes exteriores de edificios, son capaces de oxidar las sustancias contaminantes presentes en el ambiente que entran en contacto con las superficies de estos componentes.

[0009] El solicitante ha presentado bajo su nombre dos solicitudes de patentes para materiales de cemento que contienen fotocatalizadores. La primera aplicación WO 98/05601, se refiere a materiales de cemento que comprenden partículas de TiO₂ principalmente en forma de anatasa capaz de foto-oxidar las sustancias contaminantes presentes en el medio ambiente con el fin de prolongar la conservación del color original del material una vez establecido. En particular, se describe de hormigón arquitectónico capaz de mantener inalterada la brillantez y la cantidad de coloración en el tiempo, que contiene en partículas a granel de un fotocatalizador capaz de oxidar sustancias contaminantes en presencia de luz, oxígeno y agua.

[0010] La segunda solicitud WO 01/00541, se refiere en cambio al uso de aditivos específicos para obtener una pintura basada en cemento con propiedades fotocatalíticas.

[0011] El documento EP 919 667 describe una pavimentación de carreteras en la que una capa superficial se acopla con una capa de asfalto y una capa de base de hormigón o roca formando la carretera, que es de hecho una estructura continua sujeta a la congestión de tráfico.

[0012] Los adoquines para pavimento de enclavamiento se realizan de hormigón comprimido por vibración con diferentes geometrías que se colocan generalmente utilizando soluciones de colocación en "mosaico". La

pavimentación realizada de adoquines para pavimento se puede utilizar en entornos residenciales y urbanos, donde son sometidos a cargas ligeras, y para producir superficies sometidas a cargas medio-pesadas tales como aceras, áreas peatonales, áreas que rodean los edificios, carriles para bicicletas y aparcamientos, y carreteras con tráfico de vehículos lentos.

[0013] La patente EP 786283 describe adoquines para pavimento de enclavamiento para la reducción de NO_x que contiene dióxido de titanio en la capa superficial.

[0014] De acuerdo con la presente memoria, es sin embargo necesario el uso de cantidades de TiO_2 que varíen de 5 a 50 por ciento en peso con respecto al cemento con el fin de obtener una actividad de degradación adecuada de los óxidos de nitrógeno. Sin embargo, estas cantidades de TiO_2 tienen la desventaja de aumentar el deslizamiento del adoquín para pavimento, que se puede reducir mediante la adición de una cantidad adecuada de arena a la mezcla. Por lo tanto, se sintió la necesidad de obtener un adoquín para pavimento de enclavamiento en el que la cantidad de TiO_2 se redujo al mínimo, no solo por razones relacionadas con el coste, sino también para disminuir el deslizamiento del adoquín para pavimento, sin reducir su actividad fotocatalítica. El adoquín para pavimento de enclavamiento tiene algunas particularidades que lo hacen esencialmente diferente a la pavimentación de carretera normal; de hecho, se caracteriza por un alto nivel de permeabilidad que permite el drenaje óptimo de agua, está libre de mantenimiento y es fácilmente retirado y reemplazado.

Sumario de la invención

[0015] El solicitante ha encontrado ahora sorprendentemente que es posible obtener adoquines para pavimento para carreteras y también pavimentos peatonales fotocatalíticos capaces de disminuir los contaminantes presentes en el ambiente, que comprenden al menos una capa de base, generalmente en material de cemento, y una capa superficial obtenida a partir de una composición que comprende cemento:

- I. un aglutinante hidráulico
- II. un fotocatalizador basado en TiO_2 capaz de oxidar sustancias contaminantes orgánicas e inorgánicas presentes en el medio ambiente en presencia de luz ambiente, aire y humedad
- III. agua
- IV. al menos un agregado
- V. opcionalmente, un aditivo reductor de agua

en la que el fotocatalizador basado en TiO_2 está presente en la capa superficial del 0,1 % al 4,9 % en masa con respecto al cemento o aglutinante, y tiene una superficie específica desde 60 hasta 290 m^2/g , preferentemente de 105 a 250 m^2/g .

[0016] Los adoquines para pavimento antes mencionados tienen actividad fotocatalítica en la oxidación de contaminantes urbanos iguales o incluso superiores a la descrita en la técnica anterior, para los contenidos de fotocatalizadores más altos. Dicha solicitud permite también que se obtengan ventajas económicas considerables, puesto que la cantidad de fotocatalizador puede ser reducida. El uso de tales dosis bajas para la capa superficial permite reducir el deslizamiento del pavimento sin modificar sus capacidades de drenaje.

[0017] El solicitante ha encontrado de este modo una forma de producir un tipo mejorado de adoquines de pavimento para la pavimentación fotocatalítica, para la reducción de la contaminación urbana, que comprende al menos una capa de base, por ejemplo constituida por un material de cemento, y una capa superficial, que permanece en contacto directo con el medio ambiente, basada en una mezcla de cemento, que contiene un fotocatalizador basado en TiO_2 con propiedades fotocatalíticas, siendo dichos adoquines para pavimento para la pavimentación fotocatalítica capaces de disminuir los contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en el medio ambiente, tales como compuestos aromáticos poliméricos de condensación, aldehídos, benceno, negro de carbono equivalente a PM_{10} , óxidos de nitrógeno (NO_x) y de azufre (SO_x).

Descripción de las figuras

[0018]

Figura 1: representación gráfica de datos experimentales de la cámara de reacción (1,5 L o 3,5 L) que contiene la muestra de fotocatalizador, o muestra de catalizador, teniendo dicha cámara una ventana óptica Pyrex, como se describe en el Ejemplo 3.

Figura 2: representación gráfica del diagrama I, como se describe en el Ejemplo 3, en el que **A** es una cámara de mezcla, **B** es la cámara de reacción, **C** es el detector de quimioluminiscencia de NO_x , **P** es la entrada de la cámara **A**, **1** y **2** son las trayectorias tomadas por el flujo de gas.

Descripción detallada de la invención

[0019] Por lo tanto, un objeto de la presente invención es un adoquín para pavimento para la pavimentación fotocatalítica capaz de disminuir los contaminantes presentes en el medio ambiente, que comprende al menos una capa de base, generalmente en material de cemento, y una capa superficial basada en una composición cementosa que comprende :

- I. un aglutinante hidráulico
- II. un fotocatalizador basado en TiO_2 capaz de oxidar sustancias contaminantes orgánicas e inorgánicas presentes en el medio ambiente en presencia de luz ambiente, aire y humedad
- III. agua
- IV. al menos un agregado
- V. opcionalmente, un aditivo reductor de agua

en la que el fotocatalizador basado en TiO_2 está presente en la capa superficial del 0,1 % al 4,9 % en masa con respecto al cemento o aglutinante, y tiene una superficie específica desde 60 hasta 290 m^2/g , preferentemente de 105 a 250 m^2/g .

[0020] En una realización preferida de la presente invención, la capa superficial del adoquín para pavimento para la pavimentación fotocatalítica tiene un volumen de vacíos del 10 al 40 % y/o una permeabilidad al agua de al menos 0,01 cm/s.

[0021] El fotocatalizador basado en TiO_2 presente en la capa superficial del adoquín para pavimento, que constituye el objeto de la presente invención, está contenido en la composición cementosa, o en su precursor la premezcla seca correspondiente, que constituye la base de la capa superficial, en una cantidad que va del 0,1 % al 4,9 % en masa con respecto a la del cemento o aglutinante.

[0022] Más específicamente, la cantidad del fotocatalizador basado en TiO_2 presente en la capa superficial del adoquín para pavimento, que constituye el objeto de la presente invención, varía del 0,12 % al 2,6 % en masa con respecto a la del cemento o aglutinante, preferentemente del 0,25 % al 2,5 % en masa con respecto a la del cemento o aglutinante, más preferentemente del 0,5 % al 2,45 % en masa con respecto a la del cemento o aglutinante, lo más preferible es del 1 % en masa con respecto a la del cemento o aglutinante; como alternativa, dicha cantidad de fotocatalizador varía del 2,6 % al 4,9 % en masa con respecto a la del cemento o aglutinante, preferentemente del 3 % al 4,5 % en masa con respecto a la del cemento o aglutinante, más preferentemente del 3,5 % al 4 % en masa con respecto a la del cemento o aglutinante. El fotocatalizador preferido de acuerdo con la presente invención es dióxido de titanio (TiO_2), y más normalmente "óxido de titanio al menos parcialmente en forma de anatasa".

[0023] La expresión "óxido de titanio al menos parcialmente en forma de anatasa" significa que las partículas de fotocatalizador presentes en el aglutinante hidráulico de la presente invención son partículas de dióxido de titanio (TiO_2) con una estructura de anatasa de al menos el 5 %, preferentemente del 25 %, más preferentemente de al menos el 50 % e incluso más preferentemente de al menos el 70 %, como porcentaje en masa con respecto al óxido de titanio total (TiO_2).

[0024] En un aspecto particularmente preferido de la invención, las partículas de fotocatalizador son 100 % partículas de óxido de titanio anatasa. Dichas partículas de óxido de titanio con actividad fotocatalítica y presentes en la composición cementosa, y de su precursor la premezcla seca correspondiente, que forman la base de la capa superficial del adoquín para pavimento que forma el objeto de la presente invención, en cualquier caso, tienen una superficie específica de 60 a 290 m^2/g , preferentemente de 105 a 250 m^2/g .

[0025] En un aspecto preferido adicional de la invención TiO_2 PC 105 y PC 500, comercializado por "Millennium Inorganic Chemical", se utilizó.

[0026] La actividad fotocatalítica se puede obtener también en matrices de TiO_2 dopadas con átomos adecuados como Fe(III), Mg(II), Mo(V), Ru(III), Os(III), Re(V), V(IV) y Rh(III).

[0027] En particular, estos átomos pueden sustituir, a nivel atómico, el Ti(IV) presente en la matriz de TiO_2 de al menos el 0,5 % en masa de dióxido de titanio total (TiO_2).

[0028] El método para la obtención de estos fotocatalizadores se describe en la literatura por ejemplo en J. Phys. Chem. 1994, 98, 1127-1134, Angew. Chemie 1994, 1148-9 y en Angew. Chemie Int., Ed. 1994, 33, 1091 y en la Patente WO 01/00541 del solicitante.

[0029] El espesor de la capa superficial fotocatalítica del adoquín para pavimento para la pavimentación que constituye el objeto de la presente invención, independientemente del tipo de regla, puede variar de valores de aproximadamente 0,1 mm a valores de aproximadamente 20 mm, sin modificar su actividad fotocatalítica,

preferentemente del 5 a 12 mm y aún más preferentemente del 7 a 10 mm.

[0030] La superficie de la capa superficial del adoquín para pavimento antes mencionado puede ser rugosa con el fin de aumentar la superficie específica en contacto con el aire y, al mismo tiempo, aumentar la fricción. Este resultado se puede obtener a través de la conformación adecuada de los encofrados o actuando mecánicamente sobre la superficie después del des-encofrado. En este último caso se puede tomar una acción manual o automática, utilizando herramientas adecuadas, para producir ranuras o pequeños cráteres distribuidos sobre la superficie de la capa superior del adoquín para pavimento.

[0031] La expresión "adoquín para pavimento para su uso como pavimento fotocatalítico" pretende ser un adoquín para pavimento para su uso en carreteras y también en pavimentos peatonales, por ejemplo, para aceras o áreas peatonales, en general, que tiene al menos dos capas; al menos una capa basada en material de cemento, y una capa superficial basada en una composición cementosa que comprende fotocatalizadores capaces de disminuir los contaminantes orgánicos presentes en el medio ambiente.

[0032] La expresión "contaminantes orgánicos presentes en el medio ambiente" se pretende, puramente como ejemplo, como contaminantes orgánicos tales como compuestos aromáticos poliméricos de condensación, aldehídos, benceno, carbono equivalente negro de PM10, y los contaminantes inorgánicos, tales como óxidos de nitrógeno (NO_x) y de azufre (SO_x), y monóxido de carbono (CO). Los adoquines para pavimento para la pavimentación fotocatalítica de acuerdo con la presente invención se exponen o se producen de acuerdo con las normas comunes de buenas prácticas.

[0033] Los contaminantes reducidos a través de la acción fotocatalítica de la capa superficial del adoquín para pavimento que forma el objeto de la presente invención se retiran de dicha superficie fotocatalítica a través de la acción de limpieza de la lluvia o lavando periódicamente las vías urbanas.

[0034] La producción o colocación del adoquín para pavimento que constituye el objeto de la presente invención representa el elemento esencial del método para la reducción de contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en el medio ambiente.

[0035] Un objeto adicional de la presente invención se forma, por tanto, a partir de un método para la reducción de contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en el ambiente que comprende la colocación de adoquines para pavimento para la pavimentación fotocatalítica tal como se ha descrito anteriormente en la presente memoria.

[0036] Aún otro objeto de la presente invención se forma de las composiciones cementosas, y de sus precursores las premezclas secas correspondientes, adecuados para preparar la capa superficial de adoquines para pavimento para la pavimentación fotocatalítica de acuerdo con la invención.

[0037] En particular, como una realización adicional preferida de la presente invención, la composición cementosa, o de su precursor la premezcla seca, componentes esenciales de la capa superficial del adoquín para pavimento no incluyen al menos uno de los siguientes aditivos orgánicos:

a) al menos una resina de melamina, obtenida a partir de melamina condensada con formaldehído; b) al menos un éter de celulosa; c') al menos un polímero seleccionado entre polímero de etileno, polímero acrílico y terpolímero que comprende como comonómeros al menos un éster de ácido acrílico con un alcohol y al menos un éster de alcohol de vinilo con un ácido carboxílico, o como alternativa al componente c'), c") un látex seleccionado entre látex acrílico, látex de estireno, látex de butadieno; d) al menos un almidón químicamente modificado.

[0038] En los adoquines para pavimento para la pavimentación de acuerdo con la presente invención, la composición cementosa, o su precursor la premezcla seca correspondiente, el componente de base de la capa superficial del adoquín para pavimento para la pavimentación puede incluir también cargas de origen mineral o materiales de relleno inorgánicos, sinónimos entre sí de acuerdo con la presente invención. Ejemplo de cargas de origen mineral son puzolanas, metacaolín, escorias, cenizas volantes y humo de sílice.

[0039] En el presente texto "aglutinante" o "aglutinante hidráulico" pretende ser un material en polvo en estado sólido, seco, que cuando se mezcla con agua proporciona mezclas plásticas capaces de fraguar y endurecer, incluso bajo el agua, por ejemplo un cemento.

[0040] "Premezcla en seco" pretende ser una mezcla homogénea adecuada para mezclarse con agua y proporcionar composiciones cementosas (como morteros y hormigones) que comprenden al menos un aglutinante de cemento, uno o más aditivos para las composiciones cementosas y, opcionalmente, uno o más agregados. "Composición cementosa" o "mezcla de cemento" pretende ser una composición en la que un aglutinante se mezcla con agua, opcionalmente con agregados de diferente granulometría. Por lo tanto, las composiciones cementosas incluyen tanto las "pastas" de cemento, es decir, mezclas de aglutinante y agua, sin agregados, como las mezclas, es decir mezclas que contienen agua, aglutinante y agregados.

[0041] Los "agregados", "materias inertes" o "agregados inertes", sinónimos entre sí de acuerdo con la presente invención, pueden ser agregados finos, tales como arena y materiales de relleno, y se definen en la norma UNI EN 206.

5 **[0042]** Ejemplos de mezclas son morteros (mezclas con aglutinante, agua y agregado fino) y los hormigones (mezclas con agua, aglutinante, agregado fino y agregado grueso).

10 **[0043]** El "clínker" que se utiliza para preparar un aglutinante para la presente invención es cualquier clínker de cemento Portland según se define de acuerdo con la norma UNI EN 197.1, que es un material hidráulico, al menos, dos terceras partes en masa del que se componen de silicatos de calcio (3CaOSiO_2) y (2CaOSiO_2), la parte restante se compone de Al_2O_3 , Fe_2O_3 y otros óxidos.

15 **[0044]** La amplia definición de "aglutinante hidráulico", de acuerdo con la presente invención, incluye tanto los cementos (blancos, grises o pigmentados) definidos de acuerdo con la norma UNI EN 197.1 mencionada como los denominados cementos para presas de almacenamiento, aglomerados de cemento y cales hidráulicas como se definen en la Ley italiana del 26 de mayo de 1965 n.º 595 y silicatos inorgánicos.

20 **[0045]** La amplia definición de "aditivo reductor de agua", de acuerdo con la presente invención incluye tanto el aditivos reductores de agua con eficacia normal y con una alta eficacia, que, respectivamente, se pueden denominar agentes "fluidificantes" y "súper fluidificantes" como se define en la norma UNI EN 934-2.

[0046] De acuerdo con la presente invención, la premezcla seca o las composiciones cementosas obtenidas a partir de la misma pueden, por lo tanto, contener cemento blanco, gris o pigmentado.

25 **[0047]** En el presente texto, el término en masa indica que el fotocatalizador se añade a la masa del aglutinante, en la premezcla seca o en las composiciones cementosas de acuerdo con la presente invención y por lo tanto, se distribuye a través de toda la masa, es decir también en las capas interiores y más profundas, y no solo en la superficie.

30 **[0048]** Las composiciones cementosas particularmente preferidas de la presente invención para producir la capa superficial del adoquín para pavimento son morteros y hormigones adecuados para producir, por medio de compactación por vibración, componentes prefabricados que contienen el fotocatalizador mencionado.

35 **[0049]** El estado seco está pensado como el grado de humedad que no modifica significativamente la composición de la mezcla.

40 **[0050]** Las premezclas secas, precursores de las composiciones cementosas que forman la capa superficial del adoquín para pavimento de acuerdo con la presente invención, incluyen, por lo tanto, al menos un aglutinante hidráulico (por ejemplo, un cemento), el catalizador mencionado anteriormente y al menos un agregado.

45 **[0051]** De acuerdo con las realizaciones normales de la presente invención, la premezcla seca, precursor de las composiciones cementosas, contiene los siguientes componentes inorgánicos: al menos un aglutinante hidráulico (normalmente un cemento); al menos un agregado o material inerte; opcionalmente una carga de origen mineral o un material inorgánico, sinónimos entre sí de acuerdo con la presente invención, el fotocatalizador antes mencionado y el agua necesaria. Los tipos y las cantidades preferidas de aglutinante hidráulico, aglomerados y, opcionalmente, una carga de origen mineral son los mismos que los especificados a continuación para las composiciones cementosas.

50 **[0052]** Las composiciones cementosas preferidas, y sus precursores las premezclas secas correspondientes, de la presente invención, particularmente adecuadas para preparar adoquines para pavimento para la pavimentación fotocatalítica de acuerdo con la presente invención, además del fotocatalizador mencionado anteriormente, un aglutinante hidráulico (normalmente un cemento), incluyen los siguientes materiales inorgánicos: al menos un agregado y opcionalmente una carga de origen mineral o material de relleno inorgánico.

55 **[0053]** Las composiciones cementosas, y sus precursores las premezclas secas correspondientes, para producir la capa superficial de los adoquines para pavimento para la pavimentación fotocatalítica de acuerdo con la presente invención, contienen, por ejemplo, los siguientes porcentajes en peso de componentes inorgánicos, con referencia a la masa total de los componentes inorgánicos en estado seco:

- 60 – aglutinante hidráulico (normalmente de cemento): del 12 % al 50 % en masa, más preferentemente aproximadamente el 25 % en masa;
- agregado (normalmente arena): del 50 % al 88 % en masa, más preferentemente aproximadamente el 75 % en masa;
- 65 – relleno de origen mineral: hasta el 10 % en masa, más preferentemente aproximadamente el 5 % en masa. El aglutinante hidráulico es normalmente un cemento, preferentemente un cemento gris.

[0054] Por ejemplo, es posible utilizar un cemento gris de tipo I de acuerdo con la norma UNI EN 197.1 (tal como el cemento gris de tipo I- 52,5 R), más particularmente en una cantidad que va del 12 % al 45 %, más preferentemente de aproximadamente el 25 % en masa de los componentes inorgánicos totales en estado seco, o de tipo II (tales como cemento tipo II/BL, de acuerdo con la norma UNI EN 197.1), en particular en una cantidad que va del 15 % al 50 % en masa de los componentes inorgánicos totales en estado seco.

[0055] El agregado es normalmente arena, sílice o calcáreos, con, por ejemplo, partículas con dimensiones que van de 0,075 mm a 4 mm.

[0056] El material de carga de origen mineral aumenta la resistencia y disminuye la porosidad de composiciones cementosas que lo contienen.

[0057] El material de carga de origen mineral es, por ejemplo, elegido de metacaolín ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$) y humo de sílice y sus mezclas, preferentemente una mezcla de estos.

[0058] El aditivo reductor de agua permite que el contenido de agua en las composiciones cementosas se reduzca sin influir en su consistencia o sus propiedades reológicas a variarse sin influir el contenido de agua o ambos de efectos se producen de manera simultánea. El aditivo reductor de agua se elige, por ejemplo, a partir de productos basados en lignosulfonatos o naftaleno, melamina o basados en acrílico. La cantidad de aditivo reductor de agua opcionalmente empleada en las composiciones cementosas es la cantidad requerida para proporcionar consistencia óptima cuando la mezcla está fresca.

[0059] En las composiciones normales de acuerdo con la presente invención descritas anteriormente, el dióxido de titanio está preferentemente en un 100 % en forma anatasa.

[0060] Las composiciones cementosas y sus precursores típicos las premezclas secas correspondientes de acuerdo con la presente invención tienen las composiciones indicadas a continuación en los Ejemplos 1 y 2.

[0061] Las composiciones cementosas, y de sus precursores correspondientes las premezclas secas correspondientes, son particularmente morteros con relaciones de masa de aglutinante/agregado que van de 1/4 a 1/1 o hormigón con relaciones de masa de aglutinante/agregado que van de 1/3 a 1/7.

[0062] La cantidad de agua empleada en las composiciones cementosas es la cantidad requerida para la reacción de hidratación del aglutinante y para proporcionar la consistencia óptima cuando la mezcla está fresca. La proporción de agua, aglutinante y, opcionalmente, agregados de las composiciones cementosas puede variar dentro de amplios límites, y es una función de las propiedades y de los usos finales requeridos para los morteros y los hormigones. En términos generales, la cantidad de agua varía se aproximadamente el 20 % al 60 % en masa con respecto a la masa del aglutinante.

[0063] El método de mezcla puede ser cualquier método convencional. La temperatura a la que el aglutinante, y cualquier agregado, se mezclan con agua está generalmente comprendida entre +5 °C y 30 °C y preferentemente al menos 20 °C.

[0064] La forma en que se añade el fotocatalizador no es una característica esencial de la invención; el fotocatalizador puede simplemente añadirse al polvo del aglutinante hidráulico o a los componentes de la mezcla de aditivos, de la premezcla o de las composiciones cementosas y mezclarse a través de cualquiera de los métodos de la técnica anterior, ya sea utilizando un mezclador automático o manual.

[0065] El fotocatalizador también se puede mezclar adecuadamente con la mezcla en forma de suspensión acuosa. El hecho de que el fotocatalizador se pueda añadir de una manera tan simple hace que el uso de premezclas particularmente preferidas se implemente en la presente invención. Unos pocos ejemplos, que deben considerarse no limitantes, en relación con la invención descrita, se proporcionan a continuación.

Ejemplo 1

[0066] La formulación basada en cemento con una alta actividad fotocatalítica para la producción de la capa superficial de los adoquines para pavimento fotocatalíticos.

Mezcla seca	n.	1	1 Óptima
Cemento Gris tipo II/B-LL 42,5 R	%	13 ÷ 17	15,4
Arena de sílice (0,25 - 4 mm)	%	82,5 ÷ 85,5	84
Dióxido de titanio	%	0,3 ÷ 0,9	0,6

[0067] La cantidad de agua oscila entre el 6 y el 6,5 % en masa de los materiales inorgánicos en estado seco.

Ejemplo 2

[0068] La formulación basada en cemento con una alta actividad fotocatalítica para la producción de la capa superficial de adoquines para pavimento fotocatalíticos.

Mezcla seca	n.	2	2 Óptima
Cemento Gris tipo II/A-LL 42,5 R	%	19 ÷ 23	20,6
Arena de sílice (0,25 - 4 mm)	%	77 ÷ 80	78,6
Dióxido de titanio	%	0,6 ÷ 1,0	0,8

[0069] La cantidad de agua varía del 7 al 7,5 % en peso de los materiales inorgánicos en estado seco.

Ejemplo 3

[0070] Algunos ejemplos de adoquín para pavimento se preparan comprendiendo una capa superficial que tiene la composición descrita en los Ejemplos 1 y 2, cuyas propiedades de reducción de NO_x se verifican.

Instrumentos

[0071] El NO_x se analizó utilizando un instrumento Monitor Labs Model 8440E, que funciona de acuerdo con el principio de la detección de quimioluminiscencia. El instrumento tiene cuatro rangos de sensibilidad:

de 0,2 a 5 ppm (partes por millón); de 0,1 a 10 ppm; de 0,05 a 5 ppm; de 0,2 a 10 ppm.

[0072] En función de los rangos de sensibilidad elegidos, la precisión del instrumento es de 4 ppb (partes por billón) de un total de 100 ppb o 2,5 ppb de cada 400 ppb.

Configuración experimental

[0073] El Diagrama I a continuación, como se muestra en la Figura 2, describe el método para medir el grado de reducción de NO_x y NO₂ a través de la acción fotocatalítica.

Diagrama I

[0074]

A - es una cámara de mezcla en la que una mezcla de NO/NO₂ o sales de NO₂ se diluye en el aire para proporcionar la cantidad establecida de contaminantes. El procedimiento experimental adoptado utiliza botellas pequeñas (2-5 litros) de NO y NO₂ puros que se utilizan para llenar una línea de vacío del gas puro. Por medio de viales de muestreo adecuados, las cantidades de gas requeridas se recogen de esta línea para diluirse en el aire a través de la entrada P de la cámara.

B - es la cámara de reacción (1,5 L o 3,5 L) que contiene la muestra de fotocatalizador, cuyos detalles experimentales se muestran en la Figura 1.

C - en diagrama I es el detector de quimioluminiscencia de NO_x descrito anteriormente. La configuración que se muestra en el diagrama I puede funcionar tanto en condiciones de flujo continuo como con recirculación de gases. El primer caso se muestra en el diagrama I: si el flujo de gas sigue la trayectoria **1**, la cantidad de NO_x se puede medir a la entrada del reactor; en cambio, con la trayectoria **2**, la cantidad de NO_x se puede medir a la salida después de que el gas ha entrado en contacto con el catalizador, tanto en la oscuridad como bajo irradiación.

Prueba de reducción de NO_x

[0075] Las piezas de muestra con superficies que miden 10 cm x 10 cm se inspeccionaron utilizando un microscopio óptico con el fin de excluir la presencia de grietas que podrían poner en peligro la calidad del análisis de la eficiencia fotocatalítica. El grado de reducción NO_x, utilizando el diseño de la trayectoria 1 descrita en la configuración experimental, se evaluó como:

$$\text{Grado de reducción de NO}_x (\%) = \frac{(\text{Concentración de NO}_x \text{ a la entrada} - \text{Concentración de NO}_x \text{ a la salida}) \times 100}{\text{Concentración de NO}_x \text{ a la entrada}}$$

[0076] Los valores se indican en la Tabla 1.

TABLA 1

Porcentaje de NO _x oxidado a través de piezas de prueba del adoquín para pavimento que tiene diferentes tipos de TiO ₂ en la capa superficial				
Identificación de TiO ₂	% de TiO ₂ en comparación con el cemento	Área superficial de TiO ₂ (m ² /g)	Después de 20 minutos de recirculación en la oscuridad	Después de 20 minutos de recirculación a la luz
AT1 *	3	<15	79,5	84,3
AT1 *	10	<15	80,1	90,0
PC 105	3	60	78,6	91,5
PC 500	3	290	83,0	94,5
*) para comparación				

[0077] En la práctica, se observa que la actividad es mayor si TiO₂ con un área superficial de 60 y 290 m²/g se utiliza; TiO₂ con un área superficial por debajo de 15 m²/g dosificado al 10 % en peso con respecto al aglutinante actúa como TiO₂ dosificado al 3 % con un área superficial más grande. El uso de TiO₂ de acuerdo con las indicaciones de la presente invención permite la reducción de su porcentaje en peso con respecto al aglutinante, sin penalizar la actividad fotocatalítica de la capa superficial del adoquín para pavimento. Esto hace que sea posible reducir el coste unitario de la mezcla de cementosa empleada para la capa superficial del adoquín para pavimento que forma el objeto de la presente invención y, al mismo tiempo, reducir el deslizamiento de dicha capa.

Ejemplo 4

[0078] Con el fin de verificar la eficacia del sistema fotocatalítico de los adoquines para pavimento de la invención, se analizó el contenido del agua de lavado de los adoquines para pavimento. La acción fotocatalítica causa de oxidación de NO en NO₂ y la formación consecuente del ion nitrato que queda adsorbido en la matriz cementosa. La Tabla 2 muestra la distribución de la relación NO₂⁻/NO₃⁻ detectada en las aguas de lixiviación después de haber lavado las piezas de muestra con agua desnaturalizada. El lavado se considera completo después de que aproximadamente el 90 % del NO₂ adsorbida ha sido recuperado.

TABLA 2

Distribución de la relación de NO ₂ ⁻ /NO ₃ ⁻ detectada en las aguas de lixiviación después de haberse lavado las piezas de muestra con agua desnaturalizada)				
Identificación de TiO ₂	% de TiO ₂ en comparación con el cemento	Área superficial de TiO ₂ (m ² /g)	% de NO ₂ ⁻ /NO ₃ ⁻ en la oscuridad	% de NO ₂ ⁻ /NO ₃ ⁻ a la luz
AT1 *	3	<15	63,0/37,0	57,5/42,5
AT1 *	10	<15	63,5/36,5	18,8/81,2
PC 105	3	60	62,4/37,6	17,8/82,2
PC 500	3	290	68,3/31,7	13,0/87,0
*) para comparación				

[0079] Como se puede observar en la Tabla 2, la relación entre los iones de nitrito y nitrato se mueve a cantidades crecientes de nitrato después de la exposición a la luz.

[0080] También en este caso, la actividad del fotocatalizador con área superficial de 60 y 290 m²/g es decididamente mayor que la actividad del fotocatalizador con área superficial <15 m²/g.

Ejemplo 5

[0081] Siguiendo esencialmente las preparaciones descritas en los Ejemplos 1 y 2, otras dos composiciones se prepararon caracterizadas por componentes secos equivalentes, como se indica a continuación:

Mezcla seca	n.	3
Cemento Gris tipo I/ 42,5 R	%	19
Arena de sílice (0,25 - 4 mm)	%	80,2
Dióxido de titanio AT 1	%	0,80
Mezcla seca	n.	3
Cemento Gris tipo I/ 42,5 R	%	19
Arena de sílice (0,25 - 4 mm)	%	80,2
Dióxido de titanio PC 105	%	0,80

[0082] En esencia, siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 3 y la prueba de reducción de NO_x relativa, las composiciones descritas anteriormente se probaron.

TABLA 3

Composición	% NO ₂ reducido
3	X
4	XX

[0083] La Evaluación del % de NO₂ reducido se expresa cualitativamente, indicado como X = mínimo, XX = alto.

5

Ejemplo 6

[0084] Las pruebas se realizaron en muestras de adoquín para pavimento que contenía en la capa superficial cementosa 3 % de TiO₂ con un área superficial de 60 (m²/g) (muestras B y C). Los experimentos se realizaron en condiciones de recirculación de gases (NO₂ + aire). La muestra A no tenía TiO₂. Los resultados se resumen en la Tabla 4.

10

TABLA 4

Muestra	ppm inicial	ppm(60 min)	ppm(%) residual
A * (oscuridad)	0,5	0,18	36
A (luz)	0,48	0,20	40
B (luz)	0,45	0,05	11
C (luz)	0,48	0,06	12,5

[0085] Las dos muestras B y C se comportan de forma análoga bajo la luz.

15

REIVINDICACIONES

1. Adoquines para pavimento para carreteras y también pavimentación fotocatalítica peatonales capaces de disminuir los contaminantes presentes en el ambiente, que comprenden al menos una capa de base generalmente de material de cemento y una capa superficial obtenida a partir de una composición cementosa que comprende:
 - I. un aglutinante hidráulico
 - II. un fotocatalizador basado en TiO_2 capaz de oxidar sustancias contaminantes orgánicas e inorgánicas presentes en el medio ambiente en presencia de luz ambiente, aire y humedad
 - III. agua
 - IV. al menos un agregado
 - V. opcionalmente, un aditivo reductor de agua
- en los que el fotocatalizador basado en TiO_2 está presente en la capa superficial del 0,1 % al 4,9 % en masa con respecto al cemento o aglutinante, y tiene una superficie específica desde 60 hasta 290 m^2/g .
2. Adoquín para pavimento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el fotocatalizador basado en TiO_2 tiene una superficie específica de 105 hasta 250 m^2/g .
3. Adoquín para pavimento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la capa superficial del adoquín para pavimento, para la pavimentación fotocatalítica tiene un volumen de vacíos del 10 al 40 % y/o permeabilidad al agua de al menos 0,01 cm/s .
4. Adoquín para pavimento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el fotocatalizador es óxido de titanio al menos parcialmente en forma de anatasa.
5. Adoquín para pavimento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que las partículas de dióxido de titanio (TiO_2) tienen estructura de anatasa de al menos el 5 %, preferentemente del 25 %, más preferentemente al menos el 50 % e incluso más preferentemente de al menos de 70 %, como porcentaje en masa del óxido total de titanio (TiO_2).
6. Adoquín para pavimento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que las partículas de dióxido de titanio (TiO_2) tienen estructura de anatasa del 100 % en masa del óxido total de titanio (TiO_2).
7. Adoquín para pavimento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el espesor de la capa superficial fotocatalítica varía de aproximadamente 0,1 mm a aproximadamente 20 mm, preferentemente de 5 a 12 mm y más preferentemente de 7 a 10 mm.
8. Adoquín para pavimento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición cementosa incluye también rellenos de origen mineral o materiales inorgánicos de carga, siendo las cargas de origen mineral preferentemente puzolanas, metacaolín, escoria, cenizas volantes y humo de sílice, más preferentemente el material de relleno de origen mineral escogiéndose a partir de metacaolín ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) y humos de sílice y sus mezclas, incluso más preferentemente una mezcla de estos.
9. Adoquín para pavimento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el aglutinante hidráulico se selecciona de entre un cemento o un clínker.
10. Adoquín para pavimento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el cemento es seleccionado del grupo que consiste en: cemento blanco, gris o pigmentado o sus mezclas.
11. Adoquín para pavimento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el cemento es cemento gris.
12. Adoquín para pavimento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material de cemento que forma la capa de base es mortero u hormigón.
13. Adoquín para pavimento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el material de cemento es un mortero con una relación de masa de aglutinante/agregado que va de 1/4 a 1/1, u hormigón con una relación de masa de aglutinante/agregado que va de 1/3 a 1/7.
14. Adoquín para pavimento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición cementosa de la capa superficial contiene los siguientes porcentajes en peso de componentes inorgánicos, con referencia a la masa total de los componentes inorgánicos en estado seco:
 - aglutinante hidráulico (normalmente de cemento): del 12 % al 50 % en masa, más preferentemente aproximadamente el 25 % en masa;
 - agregado (normalmente arena): del 50 % al 88 % en masa, más preferentemente aproximadamente el 75 % en masa;

- relleno de origen mineral: hasta el 10 % en masa, más preferentemente aproximadamente el 5 % en masa.

15. Adoquín para pavimento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el aglutinante hidráulico es cemento gris.

16. Adoquín para pavimento de acuerdo con la reivindicación 15, en el que el cemento gris es cemento gris de tipo I de acuerdo con la norma UNI EN 197.1 (tal como el cemento gris de tipo I- 52.5 R), más particularmente en una cantidad que va del 12 % al 45 %, más preferentemente de aproximadamente el 25 % en masa de los componentes inorgánicos totales en estado seco, o de tipo II (tales como cemento tipo II/BL, de acuerdo con la norma UNI EN 197.1), en particular en una cantidad que va del 15 % al 50 % en masa de los componentes inorgánicos totales en estado seco.

17. Adoquín para pavimento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el agregado es normalmente arena, sílice o calcáreos, que tiene partículas con dimensiones que van de 0,075 mm a 4 mm.

18. Adoquín para pavimento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la cantidad de agua en la composición cementosa de la capa superficial va de aproximadamente el 20 al 60 % en masa con respecto a la masa del aglutinante.

19. Adoquín para pavimento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el aditivo reductor de agua se selecciona de entre agentes fluidificantes y "súper fluidificantes" como se define en la norma UNI EN 934-2.

20. Adoquín para pavimento de acuerdo con la reivindicación 19, en el que el aditivo reductor de agua se elige de productos basados en lignosulfonatos o naftaleno, melamina o basados en acrílico.

21. Adoquín para pavimento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en el fotocatalizador basado en TiO_2 , Ti(IV) , se dopa con átomos seleccionados de Fe(III) , Mg(II) , Mo(V) , Ru(III) , Os(III) , Re(V) , V(IV) y Rh(III) .

22. Adoquín para pavimento de acuerdo con la reivindicación 21, en el que el Ti(IV) se dopa en al menos el 0,5 % en masa del dióxido de titanio TiO_2 total.

23. Método para la reducción de contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en el medio ambiente que comprende la colocación de adoquines para pavimento para la pavimentación fotocatalítica de acuerdo con la reivindicación 1.

24. Uso de una composición cementosa que comprende:

- I. un aglutinante hidráulico
- II. un fotocatalizador basado en TiO_2 capaz de oxidar sustancias contaminantes orgánicas e inorgánicas presentes en el medio ambiente en presencia de luz ambiente, aire y humedad
- III. agua
- IV. al menos un agregado
- V. opcionalmente, un aditivo reductor de agua

para la preparación de una capa superficial de adoquines para la pavimentación fotocatalítica tal como se reivindica en la reivindicación 1.

25. Uso de una premezcla seca que comprende:

- I. un aglutinante hidráulico
- II. un fotocatalizador basado en TiO_2 capaz de oxidar sustancias contaminantes orgánicas e inorgánicas presentes en el medio ambiente en presencia de luz ambiente, aire y humedad
- III. al menos un agregado
- IV. opcionalmente, un aditivo reductor de agua

para la preparación de la capa superficial de adoquines para la pavimentación fotocatalítica de acuerdo con la reivindicación 1.

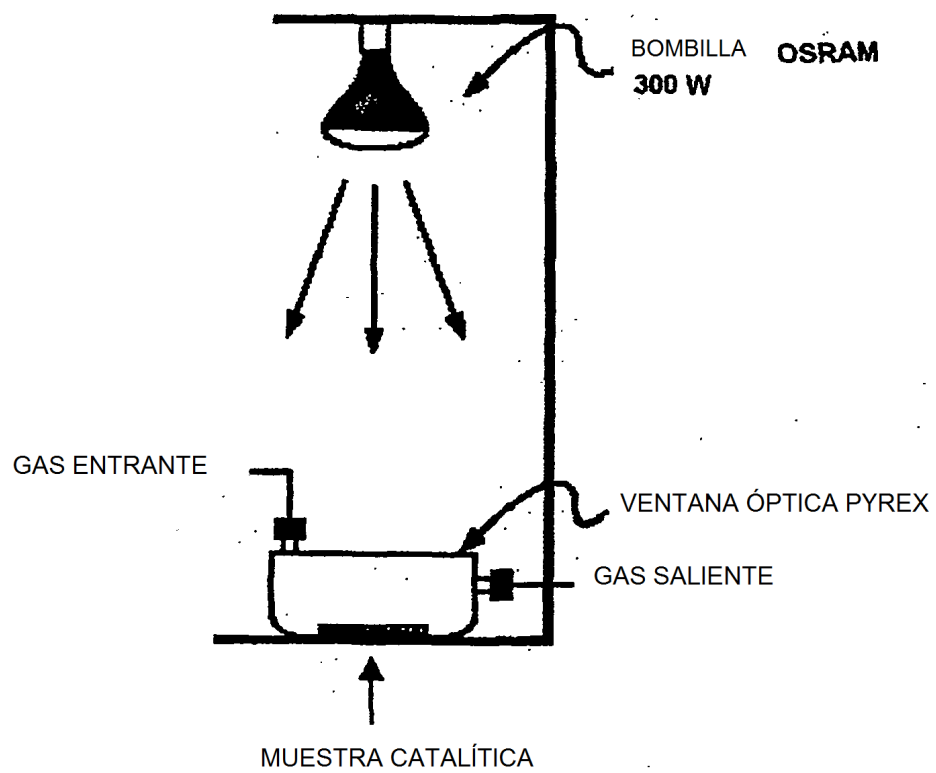


FIG. 1

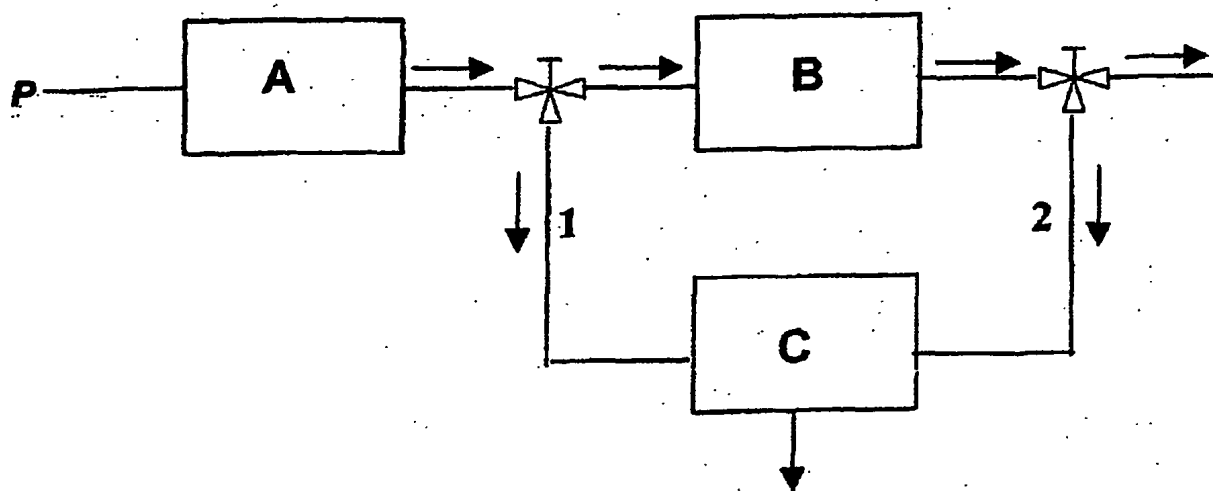


FIG. 2