

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 613 238**

51 Int. Cl.:

B01D 53/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.10.2010 PCT/FR2010/052135**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.04.2011 WO2011045509**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2010 E 10781964 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.11.2016 EP 2488279**

54 Título: **Utilización de un elemento a base de hormigón para la supresión del NO2**

30 Prioridad:

12.10.2009 FR 0904868

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

23.05.2017

73 Titular/es:

**LAFARGE (100.0%)
61, rue des Belles Feuilles
75116 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**DUBOIS-BRUGGER, ISABELLE;
DYKMAN, MÉLANIE y
HORGNIÉS, MATTHIEU**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

Observaciones :

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

ES 2 613 238 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

Utilización de un elemento a base de hormigón para la supresión del NO₂

5 La presente invención se refiere a la utilización de un elemento a base de hormigón para la supresión del dióxido de nitrógeno de la atmósfera.

10 Numerosos compuestos volátiles participan en la contaminación del aire. Entre estos, se distinguen los óxidos de nitrógeno, denominados también NO_x, que proceden en particular de la combustión de energía (fósil) en los motores térmicos (gases de escape de los vehículos automóviles, calderas, etc.).

15 Varias solicitudes de patente describen unos procedimientos de supresión de los compuestos volátiles y/o de gases, en particular de los óxidos de nitrógeno, que consisten en utilizar un elemento que comprende un cuerpo de hormigón y unas partículas con efecto fotocatalítico, dispuestas en la masa del cuerpo de hormigón o en un revestimiento que recubre el cuerpo de hormigón.

20 A título de ejemplo, la solicitud de patente internacional WO9805601 presentada a nombre de Italcementi SPA describe un aglutinante hidráulico que contiene, en la masa, unas partículas fotocatalíticas, por ejemplo dióxido de titanio anatasa (fotocatalítico), capaces de oxidar los contaminantes en presencia de luz, de oxígeno y de agua.

25 Un inconveniente de los procedimientos descritos en estas solicitudes de patente es que utilizan unos agentes fotocatalíticos. Los agentes fotocatalíticos son generalmente unos materiales de un coste elevado. Además, los procedimientos descritos en estas solicitudes de patente se basan en el principio de que la oxidación de los contaminantes se realiza en presencia de luz, de manera que la acción descontaminante de los procedimientos descritos en estas solicitudes de patente tiene lugar sólo en una parte del día y cuando las condiciones meteorológicas son favorables.

30 El documento JP2007-170040 describe un método para desodorizar que comprende la realización de un hormigón que comprende carbón activo.

El objetivo de la presente invención es proponer un método de supresión del dióxido de nitrógeno de la atmósfera utilizando un elemento a base de hormigón que no comprenda el agente fotocatalítico.

35 Este objetivo se alcanza mediante la utilización de un elemento según la reivindicación 1.

La invención ofrece como ventaja participar en la reducción de la concentración del dióxido de nitrógeno en la atmósfera.

40 Otra ventaja de la presente invención es que el elemento puede además desempeñar una función de elemento estructural, aislante o decorativo según las propiedades del cuerpo de hormigón.

45 Finalmente, la invención tiene como ventaja poder ser utilizada en la industria de la edificación, la industria del cemento, en los mercados de la construcción (edificios, ingeniería civil, carreteras o plantas de prefabricación), o en las centrales de hormigón.

Otras ventajas y características de la invención aparecerán claramente a partir la lectura de la descripción y de los ejemplos dados a continuación a título puramente ilustrativo y no limitativo.

50 Mediante la expresión "composición hidráulica" se entiende definir cualquier composición que presenta un fraguado hidráulico, y muy particularmente los morteros y hormigones destinados al conjunto de los mercados de la construcción (edificios, ingeniería civil o plantas de prefabricación).

55 Por la expresión "aglutinante hidráulico" se entiende, según la presente invención, un material pulverulento que, mezclado con agua, forma una pasta que fragua y endurece tras reacciones y procesos de hidratación, y que después del endurecimiento, conserva su resistencia y su estabilidad incluso bajo el agua. El aglutinante hidráulico puede ser un cemento, por ejemplo un cemento Portland.

60 Por la expresión "cemento Portland" se entiende, según la invención, un cemento de tipo CEM I, CEM II, CEM III, CEM IV o CEM V según la norma «Cemento » NF EN 197-1.

65 Por el término "hormigón" se entiende una mezcla de aglutinante hidráulico de granulados, de agua, eventualmente de aditivos y eventualmente de adiciones minerales, como por ejemplo el hormigón de altos rendimientos, el hormigón de muy altos rendimientos, el hormigón autocolocable, el hormigón autonivelante, el hormigón autocompactante, el hormigón fibroso, el hormigón drenante (permeable), el hormigón ligero, el hormigón listo para el uso y/o el hormigón coloreado. Por el término "hormigón" se entienden también los hormigones que han sufrido una operación de acabado tal como el hormigón abujardado, el hormigón desactivado o lavado, o el hormigón

pulido. Se entiende también según esta definición el hormigón pretensado. El término “hormigón” comprende los morteros. En este caso preciso, el hormigón comprende una mezcla de aglutinante hidráulico, de arena, de agua y eventualmente de aditivos y eventualmente de adiciones minerales. El término “hormigón” según la invención designa indistintamente el hormigón fresco o el hormigón endurecido.

5 Según la invención, el término “granulados” designa unas gravas, unas gravillas y/o arena.

10 Por el término “arena” se entiende definir unos granulados de un tamaño granulométrico medio comprendido entre 0 y 6 mm, preferentemente entre 0 y 4 mm (y estrictamente superior a 0 mm). Pueden ser de cualquier naturaleza mineral, calcárea, silíceo o silicocalcárea u otra. Esta definición abarca también unos polvos de relleno u otros materiales inorgánicos particulares susceptibles de estar presentes en unas composiciones hidráulicas.

15 Se entiende por el término de “gravillas” según la presente invención unos granulados que tienen una granulometría comprendida entre 4 y 20 mm, preferentemente superior, comprendida entre 6 y 20 mm.

Se entiende por el término “gravas” según la presente invención unos granulados que tienen una granulometría estrictamente superior a 20 mm. Por la expresión “supresión del dióxido de nitrógeno” se entiende la retirada del dióxido de nitrógeno de la atmósfera.

20 Por “agente fotocatalítico” se entiende cualquier material adecuado para acelerar la velocidad de una reacción química bajo la acción de la luz. Se trata por ejemplo de dióxido de titanio fotocatalítico.

Por “carbón activo” o “carbón activado” se entiende un material en forma de un polvo constituido esencialmente de materia carbonada con estructura microporosa.

25 Por “carbón activo modificado” se entiende un carbón activo provisto de unas funciones químicas suplementarias (por ejemplo unas funciones amina o unas funciones éter, ciclodextrina, etc.) o tratado térmicamente.

30 Los inventores han puesto en evidencia que, al contrario de lo que generalmente se admite, la adsorción de gases de la atmósfera y/o de compuestos volátiles de la atmósfera se podía obtener sin utilizar agentes fotocatalíticos. Esto se obtiene utilizando un elemento que tiene una porosidad de superficie estrictamente superior al 8%, comprendiendo dicho elemento un cuerpo monobloque de hormigón cuyo volumen es superior a 1l y, en el cuerpo de hormigón y/o en superficie del cuerpo de hormigón, un compuesto que tiene una superficie específica de intercambio BET superior a 100 m²/g, no comprendiendo dicho elemento ningún agente fotocatalítico.

35 Los inventores han puesto en evidencia una adsorción de los compuestos volátiles de la atmósfera y de los gases de la atmósfera en la superficie del hormigón y en la superficie del compuesto que tiene una superficie específica de intercambio BET superior a 100 m²/g. Preferentemente, la superficie específica de intercambio BET del compuesto es superior a 200 m²/g, ventajosamente superior a 500 m²/g.

40 El elemento según la invención se utiliza para la adsorción del dióxido de nitrógeno de la atmósfera. Se trata por lo tanto de la adsorción del dióxido de nitrógeno presente en el aire respirado por cualquier individuo, ya sea en el interior o en el exterior de un edificio. El elemento según la invención está por lo tanto en contacto directo con la atmósfera. La presente invención no se refiere a la adsorción de gases o de compuestos volátiles presentes en unos gases de escape de instalaciones industriales, por ejemplo de hornos industriales.

45 El cuerpo está realizado de hormigón, es decir de una mezcla de por lo menos un aglutinante hidráulico, de granulados y de agua. Cuando los granulados comprenden solamente arena, el hormigón puede ser denominado mortero. Preferentemente, el hormigón no es una argamasa de cemento que corresponde a una mezcla de cemento y de agua y que no comprende granulados.

Según un ejemplo de realización, el volumen del cuerpo de hormigón es superior a 1l, preferentemente superior a 10l, aún más preferiblemente superior a 100l, en particular superior a 1 m³.

55 El compuesto se selecciona entre el grupo que comprende el carbón activo y el carbón activo modificado. Preferentemente, el compuesto es el carbón activo.

60 Preferentemente, el compuesto comprende unas partículas que tienen un diámetro medio superior a 1 µm. Ventajosamente, el compuesto comprende unas partículas que tienen un diámetro comprendido entre 0,1 y 100 µm. El diámetro de una partícula corresponde al diámetro de la esfera de mismo volumen que la partícula. El diámetro medio de partículas corresponde a la media de los diámetros de partículas. El diámetro y el diámetro medio se pueden medir por observación con microscopio (óptico o electrónico).

65 Preferentemente, el elemento tiene una porosidad de superficie superior al 8%, preferentemente superior o igual al 10%, ventajosamente superior o igual al 13%. Preferentemente, el cuerpo de hormigón tiene una porosidad de superficie superior al 8%, preferentemente superior o igual al 10%, ventajosamente superior o igual al 13%. El

diámetro medio de los poros en la superficie del cuerpo de hormigón es superior a 0,10 μm , preferentemente superior a 0,25 μm , preferentemente superior a 0,30 μm . El diámetro medio de los poros en la superficie del cuerpo de hormigón y la porosidad de superficie son, por ejemplo, medidos por porosimetría con mercurio.

5 La tasa de adsorción de cada compuesto volátil de la atmósfera o gas de la atmósfera puede ser diferente según el tipo de compuesto volátil o de gas. Preferentemente, la tasa de adsorción de dióxido de nitrógeno por unidad de superficie del elemento es superior a 0,5 ppbv/cm², en particular bajo un flujo de dióxido de nitrógeno de 250 ppbv (parte por millardos en volumen). Ventajosamente, la tasa de absorción de dióxido de nitrógeno por unidad de superficie es superior a 0,5 ppbv/cm² a 60 horas.

10 Los inventores han puesto en evidencia que el monóxido de nitrógeno absorbido podía ser liberado calentando el elemento de hormigón mientras que el dióxido de nitrógeno adsorbido no se liberaba calentado el elemento de hormigón, en particular hasta una temperatura del orden de 130°C.

15 El compuesto se puede añadir en la masa del hormigón. En este caso, el compuesto se puede añadir, en particular en forma de partículas sólidas, en el momento de la mezcla de los gránulos, del aglutinante hidráulico y del agua cuando tiene lugar la fabricación del hormigón. A título de variante, el compuesto se puede mezclar, en forma de partículas sólidas, al aglutinante hidráulico para obtener una mezcla previa.

20 Según un ejemplo de realización, el cuerpo de hormigón comprende, en la masa, del 0,001% al 30%, preferentemente del 0,1% al 20%, aún más preferiblemente del 0,1% al 10% en masa del compuesto con respecto a la masa de cemento contenida en el cuerpo de hormigón.

25 El cuerpo de hormigón se puede obtener por vertido del hormigón en un molde, estando el compuesto dispuesto en una composición de desmoldeo del molde, por ejemplo un aceite de desmoldeo, con el fin de obtener una transferencia por lo menos parcial del compuesto desde las paredes del molde hasta la superficie del cuerpo de hormigón.

30 La composición de desmoldeo comprende del 0,001% al 30%, preferentemente del 0,01% al 20%, aún más preferiblemente del 0,1% al 10% en masa del compuesto con respecto a la masa de la composición de desmoldeo.

35 Preferentemente, la composición de desmoldeo comprende por lo menos un aceite y por lo menos una sal de calcio. Preferentemente, el aceite es un aceite de origen vegetal o animal. Se prefiere particularmente una composición de desmoldeo en la que el aceite comprende uno o varios compuestos seleccionados entre los ésteres de ácidos grasos, y en particular los triglicéridos de ácidos grasos, y los ésteres de ácidos grasos de neopentilpoliol. La sal de calcio se selecciona preferentemente entre el cloruro, el bromuro, el nitrito y el tiocianato de calcio.

40 Ventajosamente, la composición comprende del 0,1 al 70% en peso de sal de calcio. La composición de desmoldeo se puede formular en forma de solución, de emulsión o de suspensión. La composición de desmoldeo puede comprender además uno o varios compuestos seleccionados entre un estabilizante, un dispersante, un tensioactivo, un conservante, un disolvente, un espesante y un agente de tixotropía, en particular uno o varios compuestos seleccionados entre un agente hidrófugo y un pigmento. Puede comprender, a título de agente hidrófugo, en particular, unos productos a base de siliconas, de silanos, de siloxanos o de sales metálicas de ácidos grasos. Puede comprender, a título de pigmento, en particular uno o varios óxidos o hidróxidos inorgánicos y muy particularmente uno o varios pigmentos seleccionados entre el dióxido de titanio, los óxidos de hierro, de cobalto o de cromo.

50 La recubrimiento del molde con la composición de desmoldeo se puede realizar mediante medios en sí mismos conocidos, por ejemplo por aplicación con cepillo, tela o rodillo, por inmersión o también por pulverización, siendo preferido este último modo de aplicación.

55 La cantidad de composición de desmoldeo a aplicar se selecciona de forma que sea suficiente para formar una película continua sobre el conjunto de la superficie del molde destinada a estar en contacto con la composición de fraguado hidráulico. El grosor de la película de la composición de desmoldeo formado es generalmente del orden de 1 a 15 micrómetros.

60 A título indicativo, es generalmente suficiente aplicar de 5 a 30 g/m², por ejemplo de 5 a 15 g/m² de una composición de desmoldeo que presenta una viscosidad de aproximadamente 50 mPa.s sobre un molde metálico. La cantidad aplicada será más importante sobre unos moldes absorbentes, por ejemplo de madera, o para una formulación de viscosidad más elevada.

Se describirán ahora unos ejemplos de realización en relación con las figuras, entre las cuales:

65 - Las figuras 1 y 2 representan las evoluciones de contenidos, respectivamente en monóxido de nitrógeno y en dióxido de nitrógeno, de un flujo gaseoso, después de su paso a nivel de varias muestras;

- la figura 3 representa las evoluciones de las tasas de dióxido de nitrógeno adsorbidos por unidad de superficie para las mismas muestras; y
- la figura 4 representa la evolución de los contenidos de dióxido de nitrógeno y de monóxido de nitrógeno de un flujo gaseoso después de su paso a nivel de una muestra según la invención, durante una fase de desorción de la muestra.

Ejemplos

- 10 La presente invención se ilustra mediante los ejemplos siguientes no limitativos. En los ejemplos, los materiales utilizados están disponibles de los proveedores siguientes:

	Producto	Proveedor
(1)	Cemento Portland	Lafarge-France Val d'Azergues
(2)	Cemento Portland	Lafarge-France St Pierre la Cour
(3)	Cemento Portland blanco	Lafarge-France Le Teil
(4)	Cemento TX activo con TiO2 fotocatalítico	Italcementi
(5)	Arena 0/1 mm	Lafarge France (St Bonnet La Petite Craz)
(6)	Arena 0/4 mm	Lafarge France (St Bonnet La Petite Craz)
(7)	Arena 1/5 mm	Lafarge France (St Bonnet La Petite Craz)
(8)	Arena BE01 (D50 à 307 µm)	Sibelco France (Carrière de SIFRACO BEDOIN)
(9)	Relleno calcáreo BETOCARB HP Orgon	OMYA
(10)	Relleno calcáreo Durcal 1	OMYA
(11)	Humos de sílice MST	SEPR (Société Européenne des Produits Réfractaires)
(12)	Gravas 5/10 mm	Lafarge France (St Bonnet La Petite Craz)
(13)	Adyuvante Optima 203	Chryso
(14)	Adyuvante Ductal F2	Chryso
(15)	Aceite vegetal Dem ECO2	Chryso
(16)	Carbón activo SA2	NORIT

Formulación de mortero

- 15 La formulación (1) de mortero utilizada para realizar los ensayos se describe en la tabla 1 siguiente:

Tabla 1: formulación (1) de mortero

Componente	Proporción (% en peso con respecto al peso de la composición)
Cemento Portland Lafarge Val d'Azergues	23,6
Relleno calcáreo BETOCARB HP Orgon	12,2
Arena 0/4	51,2
Agua de prehumectación	1,1
Agua de mezcla	11,7
Adyuvante Optima 203	0,26

- 20 La relación agua de mezcla/cemento es de 0,496.

El cemento Portland de Lafarge es un cemento CEM I 52,5 PMES.

25 Método de preparación del mortero

El mortero se realiza mediante un mezclador de tipo Perrier. El conjunto de la operación se realiza a 20°C. El método de preparación comprende las etapas siguientes:

- 30 * disponer las arenas en un recipiente de mezclador;
- * A T = 0 segundo: empezar la mezcla a velocidad baja (140 rpm) y añadir simultáneamente el agua de humectación en 30 segundos, después seguir mezclando a velocidad baja (140 rpm) hasta 60 segundos;
- 35 * A T = 1 minuto: detener la mezcla y deja reposar durante 4 minutos;
- * A T = 5 minutos: añadir el aglutinante hidráulico;
- * A T = 6 minutos: mezclar durante 1 minuto a baja velocidad (140 rpm);

* A T = 7 minutos: añadir agua de mezcla en 30 segundos (mezclando al mismo tiempo a baja velocidad (140 rpm));
y

5 * A T = 7 minutos y 30 segundos: mezclar durante 2 minutos a baja velocidad (140 rpm).

Formulación de hormigón

10 Las formulaciones (2), (3) y (4) de hormigón utilizadas para realizar los ensayos se describen en las tablas 2, 3 y 4 siguientes:

Tabla 2: formulación (2) de hormigón

Componente	Proporción (en peso con respecto al peso de la composición)
Cemento Portland Lafarge Val d'Azergues	16,5
Relleno calcáreo BETOCARB HP Orgon	8,5
Arena 0/4 (tasa de humedad 2,19%)	35,8
Grava 5/10 (tasa de humedad 0,26%)	29,2
Agua de mezcla	8,1
Adyuvante Optima 203	1,9

15 La relación agua/cemento es de 0,493.

Tabla 3: formulación (3) de hormigón

Componente	Proporción (en peso con respecto al peso de la composición)
Cemento TX Active Italcementi	16,5
Relleno calcáreo	8,5
Arena 0/4 (tasa de humedad 2,19%)	35,8
Grava 5/10 (tasa de humedad 0,26%)	29,2
Agua de mezcla	8,1
Adyuvante Optima 203	1,9

20 La relación agua/cemento es de 0,493.

Tabla 4: formulación (4) de hormigón de ultra altos rendimientos

Componente	Proporción (en peso con respecto al peso de la composición)
Cemento Portland Blanco Lafarge Le Teil	31,0
Relleno calcáreo DURCAL 1	9,3
Humos de sílice MST	6,8
Arena BE01	44,4
Agua de mezcla	7,1
Adyuvante Ductal F2	1,4

25 La relación agua/cemento es de 0,26. Se trata de un hormigón de ultra altos rendimiento no fibroso.

Tabla 5: formulación (5) de hormigón adicionado de carbones activos en la masa

Componente	Proporción (en peso con respecto al peso de la composición)
Cemento Portland Lafarge St Pierre la Cour	16,4
Relleno calcáreo BETOCARB HP Orgon	8,4
Carbones activos	0,25
Arena 0/1	26,3
Arena 1/5	8,8
Grava 5/10	29,3
Agua de pre-humectación	3,4
Agua de mezcla	6,9
Adyuvante Optima 203	0,25

La relación agua eficaz/cemento + adiciones es de 0,59. El cemento Portland de Lafarge es un cemento CEM I 52,5 PMES.

5 Método de preparación del hormigón según las formulaciones (2), (3) y (5)

El hormigón se realiza mediante un mezclador de tipo SIPE. El conjunto de la operación se realiza a 20°C. El método de preparación comprende las etapas siguientes:

10 * A T = 0 segundo: disponer las gravas y arenas en el recipiente de mezclador y mezclar durante 20 segundos;

A T = 20 segundos: añadir el cemento y el relleno (y los carbones activos si es necesario) y mezclar durante 15 segundos (140 rpm); y

15 * A T = 35 segundos: añadir agua y el adyuvante y mezclar durante 180 segundos (140 rpm).

Método de preparación del hormigón de ultra altos rendimientos según la fórmula (4)

20 El hormigón de ultra alto rendimiento se realiza mediante un mezclador de tipo RAYNERI. El conjunto de la operación se realiza a 20°C. El método de preparación comprende las etapas siguientes:

* A T = 0 segundo: disponer el cemento, los rellenos calcáreos, los humos de sílice y la arena en el recipiente de mezclador y mezclar durante 7 minutos (15 rpm);

25 * A T = 7 minutos: añadir el agua y la mitad de la masa de adyuvante y mezclar durante 1 minuto (15 rpm);

* A T = 8 minutos: añadir el resto de adyuvante y mezclar durante 1 minuto (15 rpm);

30 * A T = 9 minutos: mezclar durante 8 minutos (50 rpm); y

* A T = 17 minutos: mezclar durante 1 minuto (15 rpm).

Método de fabricación de una muestra

35 Se prepara un hormigón o un mortero según una de las formulaciones (1) a (5) de las tablas 1 a 5 anteriores. Una hora antes de verter el hormigón o el mortero, se recubre un molde de acero por pulverización de un agente de desencofrado líquido a razón de 15 g/m². La muestra se retira del molde después de 20 horas y se almacena por lo menos durante 28 días a atmósfera ambiente (temperatura de 25°C y humedad de 50%).

40 La muestra tiene una forma paralelepédica que presenta una altura de 15 cm aproximadamente, una anchura de 12 cm aproximadamente y un grosor de 1,5 cm aproximadamente. Las caras laterales y una de las grandes caras de la muestra se recubren de una resina y se hacen así estancas. La cara mayor libre restante tiene una superficie comprendida de 180 a 200 cm².

45 Método de medición de la superficie específica BET

La superficie específica de los diferentes polvos se mide de la siguiente manera. Se extrae una muestra de polvo de masa comprendida entre 0,3 g y 0,75 g para una superficie BET estimada a más de 15 m²/g. Se utiliza una célula de 9 cm³. Se pesa el conjunto de la célula de medición (célula + varilla de vidrio). Después se añade la muestra en la célula. Se pesa el conjunto (célula + varilla de vidrio + muestra). Se coloca la célula de medición sobre un puesto de desgasificación y se desgasifica la muestra. La presión a alcanzar es de 25 a 30 mTorr. La duración para alcanzar esta presión depende de la naturaleza de la muestra, de la cantidad de materia y del número de células instaladas sobre el puesto de desgasificación. La etapa de desgasificación permite eliminar de la superficie de la muestra cualquier adsorción (H₂O, CO, CO₂, etc.). La masa de la muestra se obtiene por sustracción de la masa de la célula a la masa de la célula + muestra desgasificada.

Se efectúa después el análisis de la muestra después de colocarla en el puesto de medición. El analizador es el Tristar II 3020, comercializado por la compañía Micromeritics. La medición se basa en la adsorción de nitrógeno por la muestra a una temperatura dada, aquí la temperatura del nitrógeno líquido, es decir -196°C. El aparato mide la presión de la célula de referencia en la que el adsorbato está a su presión de vapor saturante y la de la célula de la muestra en la que se inyectan unos volúmenes conocidos de adsorbato. La curva resultante de estas mediciones es el isoterma de adsorción. En el proceso de medición, es necesario el conocimiento del volumen muerto de la célula: una medición de este volumen se realiza por lo tanto con helio antes del análisis.

65 La masa de la muestra calculada anteriormente se introduce como parámetro. La superficie BET está determinada por el programa por regresión lineal a partir de la curva experimental. Las tres muestras siguientes se miden

regularmente a fin de servir de referencia para el aparato:

	media BET (m ² /g)	desviación estándar
Alúmina BCR 1,05m ² /g	1,02	0,02
Omyacoat 850	9,38	0,04
Carbono 30,6 ± 0,75m ² /g	30,4	0,25

5 Método de medición de la porosidad de superficie y del diámetro medio de entrada de los poros de superficie (porosimetría con mercurio)

Se ha utilizado un porosímetro de mercurio Autopore III. Las muestras de hormigón analizadas se presentan en forma de pequeños bloques de una dimensión típica de algunos milímetros a 1 cm y se secan previamente a 45°C durante 8h. El mercurio se pone en contacto con una muestra y se ejerce una presión sobre la muestra para hacer penetrar el mercurio en los poros de la muestra. El volumen de mercurio que penetra en los poros de la muestra bajo la acción de la presión se mide, mediante un sistema capacitivo, en función de la presión aplicada a la muestra. La ecuación de Washburn (1) permite relacionar la presión con el diámetro de los poros. Los cálculos de la porosidad se basan en la ecuación que expresa la penetración de un líquido no humectante (el mercurio) en los poros de un material poroso. El cálculo se realiza considerando que el ángulo de humectación del mercurio es de 130° (sobre el vidrio como sobre la mayoría de los sólidos) y la tensión superficial es igual 480 mN/m (a 20°C).

$$P = \frac{-\gamma \cos \theta}{r} \quad (1)$$

20 P es la presión de mercurio (Pa),

γ es la tensión superficial del líquido (N/m),

θ es el ángulo de contacto entre el sólido y el líquido.

25 r es el diámetro de poro.

Se señala que el diámetro calculado corresponde en realidad al diámetro de entrada del poro. La distribución de porosidades, dada por la medición de porosidad por intrusión de mercurio, se expresa en % o en mililitros, de mercurio por gramo de muestra. El diámetro medio de los poros en la superficie del cuerpo de hormigón se ha encontrado observando la población mayoritaria de los diámetros de poros registrados, este diámetro medio se expresa en μm.

35 Las mediciones de porosidad mercurio (MIP) se efectúan en unas muestras de hormigón tal cual y de otros revestimientos de resina para dejar sólo la superficie visible. Al suponerse que la resina no es porosa, el mercurio puede entonces penetrar en la muestra sólo por la superficie. La comparación de las dos mediciones de porosidad permite deducir si los tamaños de los poros son los mismos en la superficie y en el núcleo de la muestra. La masa utilizada para la normalización es la de la muestra sin resina, ya que la de la muestra con resina está distorsionada por la presencia de resina.

40 Método de medición de la adsorción de óxidos de nitrógeno por una muestra

El método consiste en colocar una muestra en una cámara (muestra cilíndrica de base circular de 22 cm de diámetro y 10 cm de altura, es decir un volumen de 3,8 litros) en la que se hace circular un flujo gaseoso, con un caudal de 1l/min, que comprende unos óxidos de nitrógeno, y en medir la cantidad de óxidos de nitrógeno contenidos en el flujo gaseoso aguas abajo de la cámara.

El flujo gaseoso comprende una mezcla homogénea de nitrógeno que presenta una humedad relativa del 60%, de monóxido de nitrógeno NO con una concentración de 500 ppbv (partes por billones en volumen) y de dióxidos de nitrógeno NO₂ con una concentración de 250 ppbv.

50 Se utiliza una muestra que presenta una superficie externa comprendida entre 180 y 200 cm². De manera periódica, por ejemplo cada minuto, se realizan unas mediciones de las concentraciones de NO y de NO₂ en el flujo gaseoso aguas abajo de la muestra. El seguimiento de las concentraciones de NO_x se realiza en línea por quimioluminiscencia. Los umbrales de detección de este tipo de analizadores son del orden de la ppbv.

55 **Ejemplo 1 – Ejemplo comparativo**

Se ha preparado un hormigón que tiene la formulación (2) descrita anteriormente. Una muestra “A” se ha realizado con este hormigón según el método de fabricación de una muestra descrita anteriormente, en la que el agente de

desencofrado está compuesto de aceite vegetal Dem ECO2. La porosidad de la superficie de la muestra A es del 13% y el diámetro de entrada de los poros de la superficie es de 0,32 μm .

5 Se ha realizado una medición de la adsorción de monóxido de nitrógeno y de dióxido de nitrógeno por la muestra A según el método de medición de la adsorción de óxidos de nitrógeno descrito anteriormente.

Ejemplo 2 – Ejemplo comparativo

10 Se ha preparado un hormigón que tiene la formulación (4) descrita anteriormente, que corresponde a un hormigón de ultra alto rendimiento. Se ha realizado una muestra “B” con este hormigón según el método de fabricación de una muestra descrita anteriormente, en la que el agente de desencofrado está compuesto de aceite vegetal Dem ECO2. La porosidad de la superficie de la muestra B es del 8% y el diámetro de entrada de los poros de la superficie es de 0,02 μm .

15 Se ha realizado una medición de la adsorción de monóxido de nitrógeno y de dióxido de nitrógeno por la muestra B según el método de medición de la adsorción de óxidos de nitrógeno descrito anteriormente.

Ejemplo 3 – Ejemplo comparativo

20 Se ha preparado un hormigón que tiene la formulación (3) descrita anteriormente, que corresponde a un hormigón que contiene dióxido de titanio fotocatalítico. Una muestra, “C”, se ha realizado con este hormigón según el método de fabricación de una muestra descrito anteriormente, en el que el agente de desencofrado está compuesto de aceite vegetal Dem ECO2. La porosidad de la superficie de la muestra C es del 10% y el diámetro de entrada de los poros de la superficie es de 0,10 μm .

25 Se ha realizado una medición de la adsorción de monóxido de nitrógeno y de dióxido de nitrógeno mediante la muestra C según el método de medición de la adsorción de óxidos de nitrógeno descrito anteriormente.

Ejemplo 4

30 Se ha preparado un mortero que tiene la formulación (1) de mortero descrita anteriormente. Se ha realizado una muestra “D” con este mortero según el método de fabricación de una muestra descrito anteriormente, en el que el agente de desencofrado comprende aceite vegetal Dem ECO2 y un 5% en peso con respecto al peso del agente de desencofrado de carbones activos. La superficie específica de los carbones activos es de 695 m^2/g (+/- 50) y se ha medido mediante el método de medición de la superficie específica BET descrita anteriormente. La porosidad de la superficie de la muestra D es del 16% y el diámetro de entrada de los poros de la superficie es de 0,39 μm .

35 Se ha realizado una medición de la adsorción de monóxido de nitrógeno y de dióxido de nitrógeno mediante la muestra D según el método de medición de la adsorción de óxidos de nitrógeno descrito anteriormente.

40

Ejemplo 5

45 Se ha preparado un mortero que presenta la formulación (5) de mortero descrita anteriormente y que comprende un 1,5% en peso con respecto al peso del cemento de carbonos activos. Se ha realizado una muestra, “E”, con este mortero según el método de fabricación de una muestra descrito anteriormente, en el que el agente de desencofrado comprende aceite vegetal Dem ECO2. La superficie específica de los carbonos activos es de 695 m^2/g (+/- 50) y se ha medido mediante el método de medición de la superficie específica BET descrito anteriormente. La porosidad de la superficie de la muestra E es del 18% y el diámetro de entrada de los poros de la superficie se sitúa entre 0,22 y 0,60 μm .

50 Se ha realizado una medición de la adsorción de monóxido de nitrógeno y de dióxido de nitrógeno mediante la muestra E según el método de medición de la adsorción de óxidos de nitrógeno descrito anteriormente.

55 La figura 1 representa las curvas de evolución A1, B1, C1, D1 y E1 de contenido en monóxido de nitrógeno de un flujo gaseoso respectivamente después de su paso a nivel de las muestras A, B, C, D y E. La curva D1, que corresponde a una muestra de mortero, se puede comparar con las curvas A1, B1 y C1 que corresponden a unas muestras de hormigón. En efecto, las propiedades de la superficie (en particular la porosidad de la superficie) de una muestra están relacionadas directamente con la piel de la muestra (los primeros milímetros de grosor de la muestra) y son independientes de la presencia o de la ausencia de granulados en la muestra. De este modo, la misma curva D1 se obtendría con un hormigón equivalente al mortero de la formulación (1).

60 Cada curva A1, B1, C1 y D1 comprende una fase inicial de adsorción del monóxido de nitrógeno que dura aproximadamente una hora, seguida de una fase durante la cual la muestra ya no adsorbe sustancialmente monóxido, dado que el contenido en monóxido de nitrógeno en el flujo aguas abajo es sustancialmente idéntico al contenido (500 partes por millardos en volumen o 500 ppbv) aguas arriba de la muestra. La curva E1 muestra que la

65

fase de adsorción de NO es ya significativa y perenne en toda la duración de exposición. Se calcula así una tasa de adsorción de 5,0 ppmv/m² (partes por millones en volumen por metro cuadrado) en NO.

5 La figura 2 representa las curvas de evoluciones A1, B2, C2, D2 y E2 de contenido en dióxidos de nitrógeno de un flujo gaseoso respectivamente después de su paso respectivamente a nivel de las muestras A, B, C, D y E. La figura 3 representa las curvas de evolución A3, B3, C3, D3 y E3 de tasa de dióxido de nitrógeno absorbidos por unidad de superficie respectivamente para las muestras A, B, C, D y E.

10 Se observa una adsorción duradera del dióxido de nitrógeno por la muestra A. La tasa de adsorción por unidad de superficie es inicialmente de aproximadamente 9,3 ppmv/m² (después de 1h) y disminuye en el tiempo. Después de 600 minutos (10h), es de 6,5 ppmv/m². Finalmente, después de 3600 minutos (60h), es de 3,6 ppmv/m².

15 Se observa una baja adsorción de dióxido de nitrógeno por las muestras B y C. Más precisamente, la tasa de adsorción por unidad de superficie es inicialmente inferior a 2,0 ppmv/m², después disminuye rápidamente para ser sustancialmente igual a cero después de algunos centenares de minutos.

20 Se observa una adsorción duradera del dióxido de nitrógeno por la muestra D. La tasa de adsorción por unidad de superficie es inicialmente de 6,1 ppmv/m² (después de 1h) y disminuye muy lentamente en el tiempo. Después de 3600 minutos (60h), es de 5,4 ppmv/m². Después de aproximadamente 1000 minutos, la tasa de adsorción de la muestra D realizada según la presente invención es más elevado que la tasa de adsorción de la muestra A realizada sin utilización de carbón activo. La presente invención permite por lo tanto mantener una tasa de adsorción elevada de dióxido de nitrógeno en el tiempo.

25 Se observa una adsorción duradera y casi completa del dióxido de nitrógeno por la muestra E. La tasa de adsorción por unidad de superficie es inicialmente de 14,7 ppmv/m² (después de 1h) y disminuye muy lentamente en el tiempo. Después de 1320 minutos (22h), es de 13,2 ppmv/m². Después de aproximadamente 1000 minutos, la tasa de adsorción de la muestra E realizada según la presente invención es más elevado que la tasa de adsorción de la muestra A realizada sin la utilización de carbón activo en la masa. La presente invención permite por lo tanto mantener una tasa de adsorción muy elevada de dióxido de nitrógeno en el tiempo.

30

Ejemplo 6

35 Después de medir la adsorción del monóxido de nitrógeno y del dióxido de nitrógeno por la muestra D según la invención en el ejemplo 4, la muestra D se ha dispuesto en un recinto en el que circula un flujo de gas neutro a la presión atmosférica. Se han medido los contenidos en monóxido de nitrógeno y de dióxido de nitrógeno en el flujo aguas abajo de la muestra D. La muestra D se ha mantenido a una temperatura de 115°C durante 400 minutos.

40 La figura 4 representa la curva de evolución D4 del contenido en monóxido de nitrógeno en el flujo aguas abajo de la muestra D y la curva de evolución D5 del contenido en dióxido de nitrógeno en el flujo aguas abajo de la muestra D. La muestra D libera el monóxido de nitrógeno adsorbido cuando se calienta. Sin embargo, el dióxido de nitrógeno no se libera por la muestra D, incluso cuando ésta se calienta a más de 100°C.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Utilización de un elemento que comprende un cuerpo monobloque de hormigón cuyo volumen es superior a 1l para la supresión de la atmósfera de por lo menos los óxidos de nitrógeno, caracterizada por que dicho elemento tiene una porosidad de superficie medida por mercurio estrictamente superior al 8%, y por que dicho elemento comprende, en el cuerpo de hormigón y/o en superficie del cuerpo de hormigón, un compuesto seleccionado de entre el grupo que comprende el carbón activo o el carbón activo incorporado con unas funciones químicas suplementarias o tratado térmicamente, y que presenta una superficie específica de intercambio BET medida por nitrógeno superior a 100 m²/g, y por que dicho elemento no comprende agente fotocatalítico.
- 10 2. Utilización según la reivindicación 1, en la que la superficie específica de intercambio BET del compuesto es superior a 500 m²/g.
- 15 3. Utilización según una de las reivindicaciones 1 o 2, en la que el compuesto comprende unas partículas que presentan un diámetro medio superior a 1 µm.
4. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el hormigón tiene una porosidad de la superficie superior al 8% medida por mercurio.
- 20 5. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el diámetro medio de los poros en la superficie del cuerpo es superior a 0,10 µm.
- 25 6. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el compuesto está distribuido en la totalidad el cuerpo de hormigón.
7. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el cuerpo de hormigón se obtiene por vertido del hormigón en un molde, y en la que el compuesto está dispuesto en una composición de desmoldeo del molde.
- 30 8. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el elemento se obtiene por mezcla de un aglutinante hidráulico, de granulados, de dicho compuesto y de agua.
9. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la tasa de adsorción de dióxido de nitrógeno por unidad de superficie es superior a 0,5 ppbv/cm².

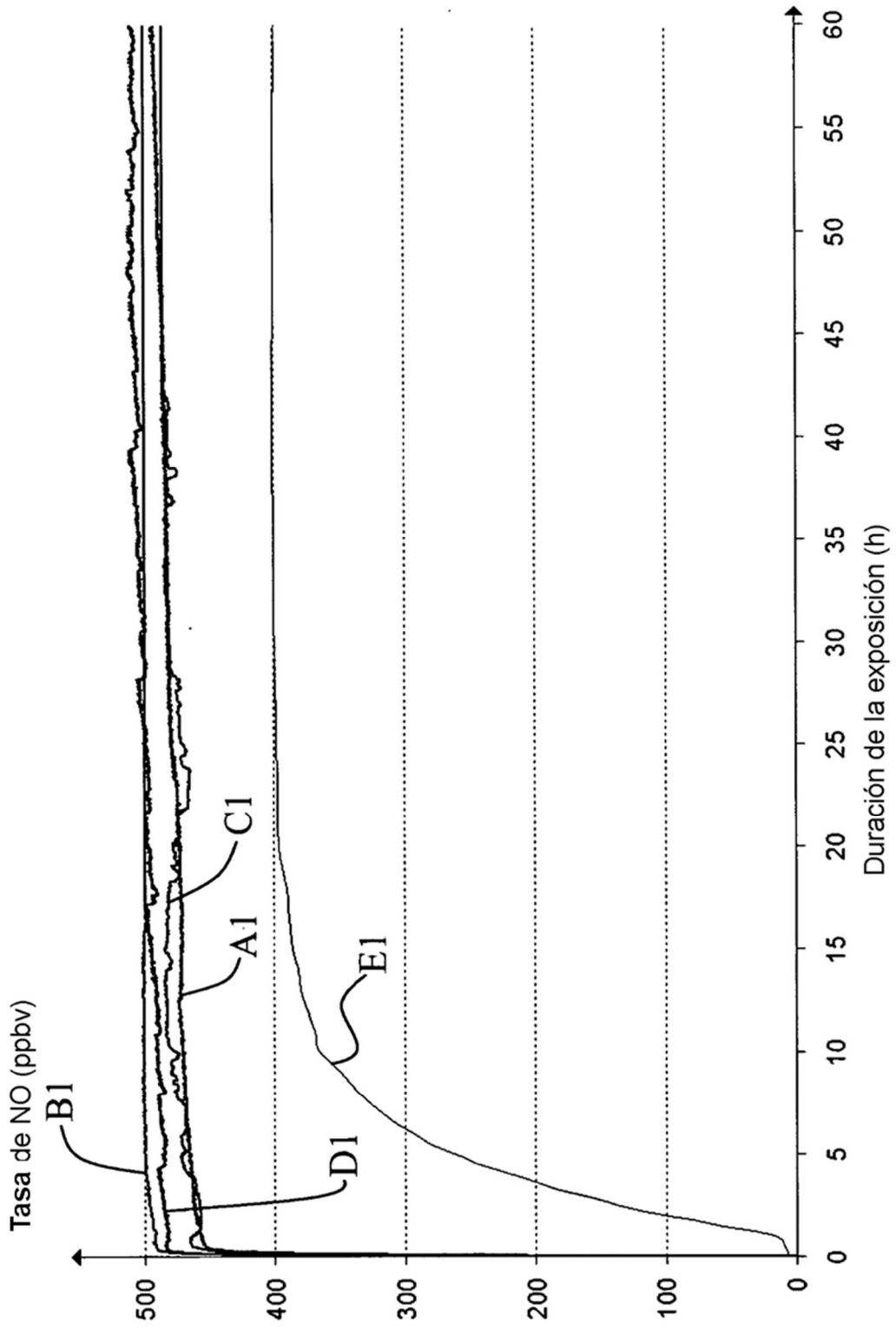


Fig. 1

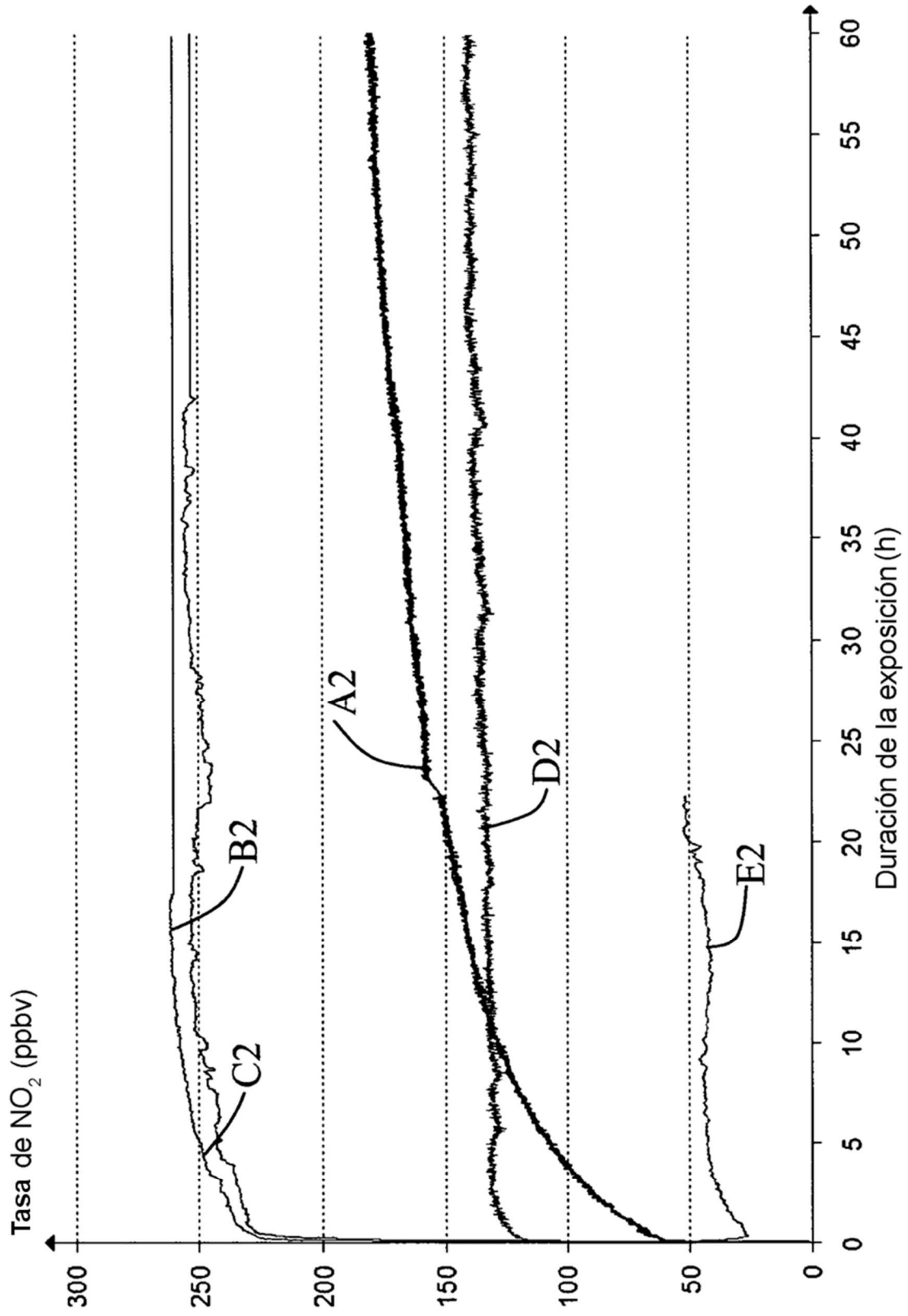


Fig. 2

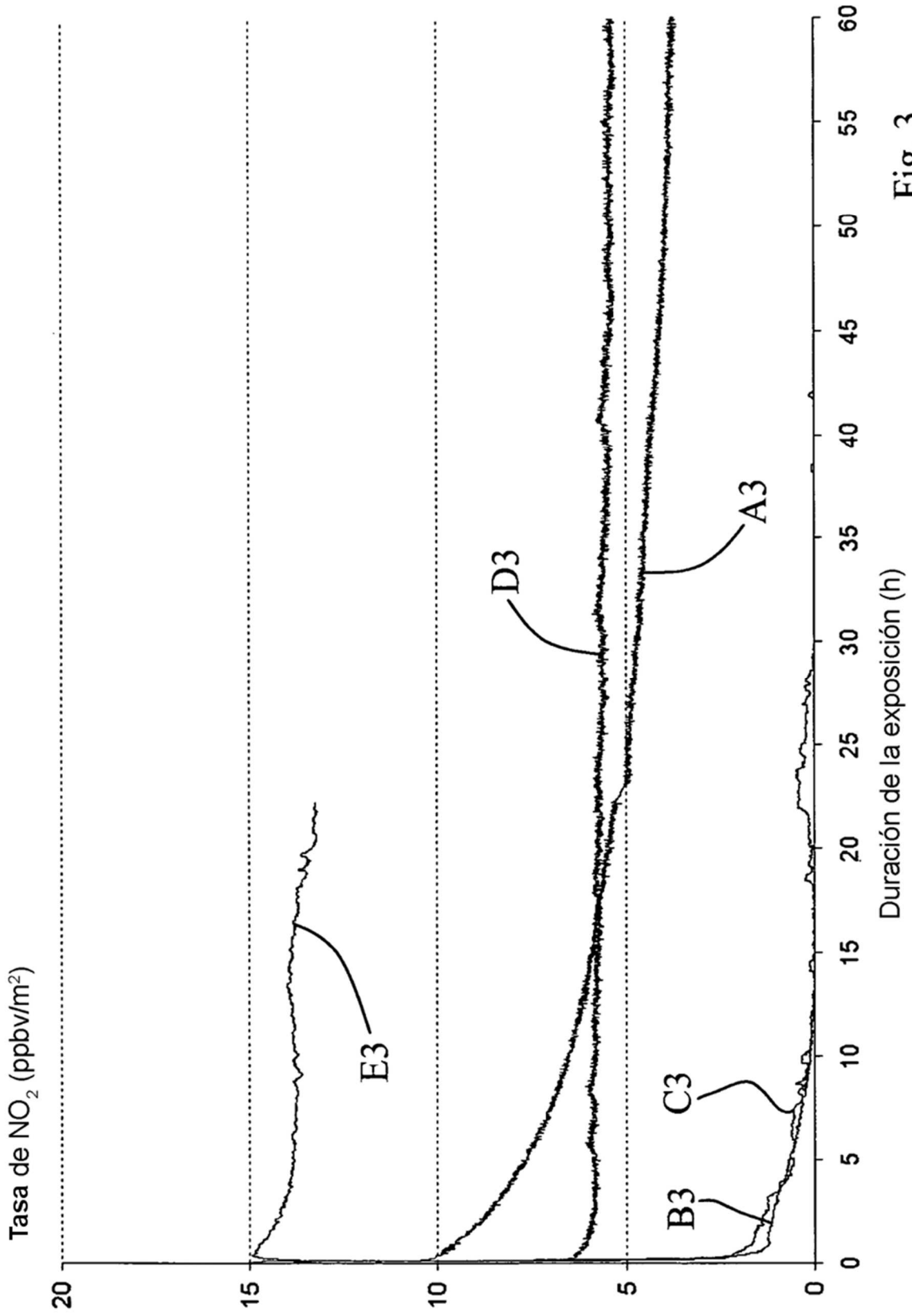


Fig. 3

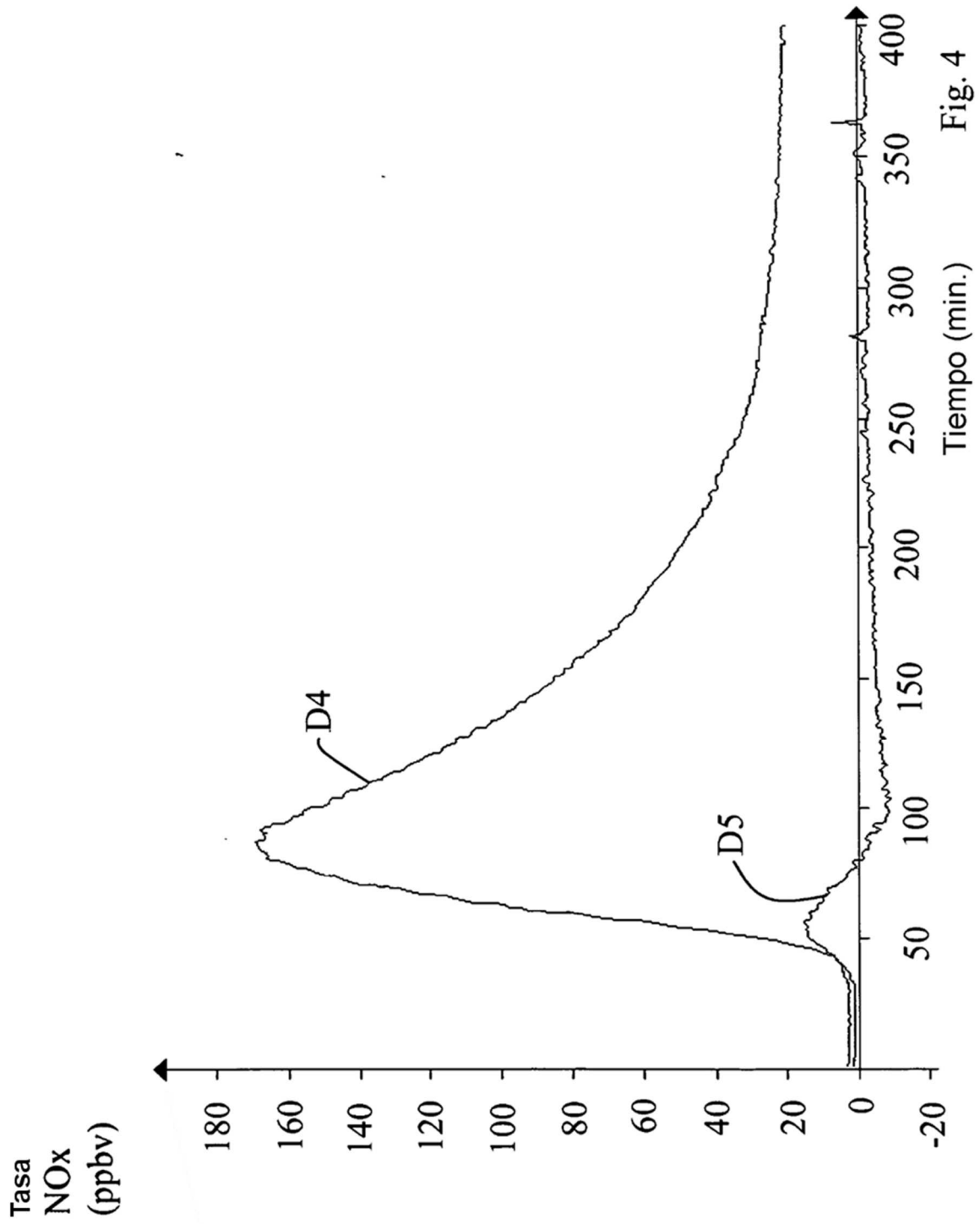


Fig. 4