

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: 1997.07.24	(73) Titular(es): ITALCEMENTI S.P.A.	
(30) Prioridade(s): 1996.08.07 IT MI961722	VIA G. CAMOZZI, 124 24121 BERGAMO	IT
(43) Data de publicação do pedido: 2005.11.30	(72) Inventor(es): LUIGI CASSAR	IT
(45) Data e BPI da concessão: 2010.05.19 163/2010	CARMINE PEPE	IT
	(74) Mandatário: LUÍSA MARIA FERREIRA GUERREIRO	
	PRACETA FERNANDO NAMORA, Nº 7, 3º ESQ. 2820-598	
	CHARNECA DA CAPARICA	PT

(54) Epígrafe: **TELHA DE PAVIMENTAÇÃO COMPREENDENDO UM LIGANTE HIDRÁULICO E PARTICULAS FOTOCATALÍTICAS**

(57) Resumo:

DESCRIÇÃO

TELHA DE PAVIMENTAÇÃO COMPREENDENDO UM LIGANTE HIDRÁULICO E PARTÍCULAS FOTOCATALÍTICAS

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a um ligante hidráulico, uma pré-mistura seca, uma composição de cimento tendo a propriedade melhorada de manter, após a instalação, por longos períodos de tempo, o brilho e a quantidade de cores.

ESTADO DA TÉCNICA

Um das mais importantes utilizações para o cimento (cinza ou branco) é na fabricação dos chamados "cimentos arquitectónicos", ou seja, fundidos em superfícies não tratadas (lisas ou perfiladas) ou tratadas (por exemplo, jacto de areia). Particularmente o cimento branco é utilizado como um elemento decorativo na prefabricação de luz e na produção de ladrilhos. A composição arquitectónica de cimento, especialmente o branco, deve cumprir a exigência, para além de obter boa resistência mecânica e durabilidade com o tempo também as superfícies têm de ter boa aparência e, portanto, ser uniformes em cor e textura.

A fim de obter cimentos arquitectónicos tendo cor homogénea e composição constante, é essencial a selecção do material inerte, mas, ao mesmo tempo, as ditas formas de material inerte tem de até 80% da massa de cimento, a superfície de cimento tem uma diferente composição das camadas subjacentes e, portanto, da totalidade da sua massa: o material inerte grosso não aparecem na superfície e esta consiste apenas em pasta de cimento e areia.

Como consequência a superfície de betão fabricada com cimento branco e areia acaba por ser boa, mesmo se o agregado graúdo é mais escuro.

A uniformidade da cor da areia é menos importante do que no caso de cimento cinzento de arquitectónico: a constância da cor do cimento branco pode abranger, obviamente dentro de certos limites, as variações de cor da areia.

A EP 0590477 refere uma camada de óxido de metal exibindo uma função de actividade fotocatalítica formada sobre a superfície de um material inorgânico arquitectónico, tais como materiais de parede externa, telhados, material de parede interna, material de revestimento, e material do tectos, incluindo vidro, azulejo, cimento, pedra, metal, etc., de modo a fornecer a propriedade de desodorização de um espaço entrando em contacto com o material arquitectónico, e anti-molde, propriedades anti-revestimento e absorção da superfície ultravioleta do

material arquitectónico, bem como a manutenção a longo prazo dessas propriedades.

A EP 0633064 refere-se a um fotocatalisador composto que compreende um substrato tendo partículas de um fotocatalisador tal como o óxido de titânio, aderente via um adesivo de menor degradação, como um polímero fluorado compreendendo um copolímero de um éster vinílico e/ou éter vinílico e uma fluoroolefina, ou um silicone à base de polímero ou cimento.

PROBLEMA TÉCNICO

O problema principal das manufacturas em cimento arquitectónico, tanto em cimento cinzento como em cimento branco, diz respeito à manutenção constante com o tempo da aparência original; é importante adiar o mais possível o processo de envelhecimento natural, devido, essencialmente, à influência de agentes atmosféricos.

A protecção destas manufacturas é principalmente realizada com produtos repelentes de água que são aplicados sobre as superfícies em spray ou pincel, como, por exemplo, soluções de silicone, que são estáveis num ambiente alcalino, e, possivelmente, à luz e ao mau tempo.

No entanto, talvez devido ao aumento progressivo dos poluentes presentes num ambiente tipicamente metropolitano, a protecção superficial desses produtos resiste cada vez menos tempo com a degradação estética subsequente da manufactura.

Na maioria dos casos a degradação estética rápida desses materiais impede o uso desses cimentos arquitectónicos.

Por isso, a necessidade sentida de resolver o problema da preservação da aparência original da superfície do betão arquitectónico, particularmente de ladrilhos por longos períodos de tempo.

RESUMO DA INVENÇÃO

O Requerente verificou que este problema pode ser resolvido de forma eficaz usando uma telha de pavimentação de acordo com a reivindicação 1.

Como fotocatalisador capaz de oxidar em presença da luz, do ar e da humidade do ambiente (oxigénio e água), substâncias poluentes, é usado, em contacto com a superfície do ligante hidráulico (ou as argamassas e cimentos), dióxido de titânio em estado endurecido, principalmente na forma de anatase, ou um precursor dos mesmos, opcionalmente misturado com outros átomos diferentes de Ti.

DESCRIÇÃO DETALHADA DAS FIGURAS

As Figuras 1-4 referem-se a imagens das superfícies relativas à composição das argamassas de cimento D, E, F, G relatadas no Exemplo 2.

Em particular, as Figuras 1A - 1B refere-se às imagens da superfície relativa à composição D, as Figuras 2A - 2B à composição E, as Figuras 3A - 3B à composição F, as Figuras 4A - 4B à composição G.

A Figura 5 representa a % de reflectância ($R\%$) para a amostra B englobada no Exemplo 5 medida em momentos diferentes, em função do comprimento de onda (em nm).

A Figura 6 representa $Q\%$ residual em função do tempo das amostras (A)●, (B)▲, (C)■, descritas no Exemplo 5 submetidas a um comprimento de onda superior a 290 nm (450 nm).

A Figura 7 representa histogramas de $Q\%$ residual do cimento branco tratado com 5% P-25® e cimento branco não tratado (como tal).

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Na presente descrição "ligante" ou "ligante hidráulico" significa um material de cimento hidráulico, em forma de pó no estado sólido, seco, que, uma vez misturado com água, fornece misturas de plástico capazes de definir e endurecer. Na definição ampla de "ligante hidráulico", de acordo com a presente invenção, estão incluídos os cimentos (branco, cinza ou pigmentado), como definido de acordo com a norma UNI ENV 197.1 e os cimentos chamados restos de barragens, aglomerados de cimento e cales hidráulicas, tal como definido no Lei n ° 595 de 26 de Maio de 1965. A presente invenção não tem apenas em conta o ligante hidráulico onde o fotocatalisador é adicionado a um dos seus componentes, tais como tijolos ou gesso, em qualquer fase da sua preparação, mas também uma pré-mistura seca, ou seja, um material que compreende qualquer ligante hidráulico ao qual, antes da instalação do mesmo, são adicionadas partículas fotocatalíticas.

Por "mistura pré-seca" entende-se uma mistura homogénea de ligante e agregados e, opcionalmente, pelo menos um aditivo adequado para ser misturado com água e para a preparação de argamassas e cimentos.

Por "composição de cimento", ou "mistura de cimento" queremos dizer qualquer composição na qual um ligante é misturado com água e, opcionalmente, com agregados de granulometrias diferentes. As composições de cimento

incluem tanto o cimento "cola", ou seja, misturas de ligante e água, que são livres de agregados, e as misturas, ou seja, misturas de água, cimento e agregados.

Os "agregados" ou materiais inertes ", podem ser agregados grosseiros, tais como brita ou cascalho de seixos, ou finos, tais como areia, e estão classificados na norma UNI 8520.

Exemplos de misturas são as argamassas (misturas de ligante, água e agregado miúdo) e os cimentos (misturas de água, ligante e agregados finos e grossos).

As "escórias" usadas para a preparação do ligante de acordo com a presente invenção são quaisquer escórias de cimento Portland, tal como definido de acordo com a norma UNI ENV 197.1, ou seja, material hidráulico consistindo em pelo menos dois terços da massa de silicatos de cálcio (3CaO SiO_2) e (2CaO SiO_2), sendo a parte restante Al_2O_3 , Fe_2O_3 e outros óxidos.

A telha de pavimentação de acordo com a presente invenção pode conter, cimento branco, cinza ou pigmentado, preferencialmente cimento branco.

A propriedade particular que distingue essencialmente o cimento branco de outros cimentos é apenas que é perfeitamente branco.

A coloração cinza do cimento Portland comum deriva da presença de ferro e outros compostos de metais.

O cimento branco é obtido a partir de matérias-primas que no estado puro são perfeitamente brancas e a pigmentação "branca" é a demonstração da pureza da sua composição.

As pré-misturas secas de preferência contêm cimento branco e são caracterizadas por manterem, após a sua instalação, por períodos de tempo maiores, o brilho e a quantidade de cores.

A presente invenção também diz respeito à utilização de uma pré-mistura de acordo com a reivindicação 14.

Na descrição presente a palavra a granel significa que o fotocatalisador é adicionado à massa do ligante, e depois é distribuída em toda a massa, isto é, mesmo no interior e nas camadas mais profundas, e não apenas na superfície do presente ligante e, conseqüentemente, também na mistura ou pré-mistura obtidas.

Tanto quanto à pré-mistura seca se refere, a definição de "a granel" significa que as partículas fotocatalíticas estão homogeneamente misturadas com os vários componentes da dita pré-mistura. Por outras palavras, a pré-mistura seca pode incluir tanto o ligante que já contém o fotocatalisador e, separadamente, um ligante hidráulico convencional e partículas do fotocatalisador.

O catalisador de acordo com a presente invenção é o dióxido de titânio ou um de seus precursores, e mais de preferência "o dióxido de titânio, principalmente na forma de anatásio".

A expressão "dióxido de titânio, principalmente na forma de anatásio" significa que as partículas fotocatalíticas presentes no ligante hidráulico da presente invenção são partículas de dióxido de titânio (TiO_2), com estrutura de anatase, pelo menos, 5%, de preferência 25%, mais de preferência pelo menos 50%, mais preferivelmente pelo menos 70% em peso. Num aspecto preferido da invenção o TiO_2 P-25®, comercializado pela Degussa, que é uma mistura de 70:30 de anatase TiO_2 , tem sido utilizado rutilo TiO_2 .

Na verdade, é sabido que o TiO_2 cristaliza nas formas tetragonais de anatase e rutilo. O rutilo é a forma mais estável e mais importante industrialmente.

A anatase pode-se transformar em rutilo, à temperatura ambiente, mas com uma velocidade extremamente baixa.

A altas temperaturas a velocidade de transformação é mais significativa. A transformação do rutilo em anatásio é impossível para os cristais de TiO_2 ; industrialmente essa transformação é possível graças à acção orientada de certas impurezas, ainda que o mesmo esteja presente em quantidades mínimas.

A expressão "precursor de dióxido de titânio" significa que o fotocatalisador preferido não se limita apenas ao " TiO_2 predominantemente na forma de "anatásio", mas é estendido também para qualquer produto que adicionado às escórias cozidas, ao ligante hidráulico, à pré-mistura ou à mistura, pode formar o TiO_2 , principalmente sob a forma anatásio, opcionalmente, por tratamento térmico adequado.

Por exemplo, a chamada "cola titânio, pode ser considerada um precursor válido para o fotocatalisador baseado em dióxido de titânio da presente invenção.

A cola de titânio ($\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) deriva do tratamento do produto TiOSO_4 com água e pode ser efectivamente utilizado como um precursor de anatásio sem um tratamento térmico especial. Uma cola de titânio particularmente eficaz é comercializada por TIOXIDE®.

A actividade fotocatalítica pode também ser obtida em matrizes de TiO_2 misturadas com átomos adequados, tais como Fe (III), Mo (V), Ru (III), Os (III), Re (V), V (IV) e Rh (III).

Particularmente esses átomos podem substituir, ao nível atómico, o Ti (IV) presente na matriz de TiO_2 , pelo menos, em 0,5%.

O método para a obtenção de tais fotocatalisadores é descrito na literatura, por exemplo, em J. Phys. Chem. 1994, 98, 1127-1134, Angew. Chemie 1994, 1148-9 e em Angew. Chemie Int., Ed. 1994, 33, 1091.

A quantidade de fotocatalisadores presentes no ligante hidráulico ou na mistura da invenção não é um aspecto particularmente crítico da invenção. Por exemplo, um teor de cerca de 0,1% em peso, de preferência cerca de 0,5% em peso de TiO_2 , de um dos seus precursores ou de outro fotocatalisador a granel no ligante hidráulico, na composição do cimento (por exemplo, mistura ou pré-mistura seca), é geralmente suficiente para proporcionar o efeito desejado. É correcto e adequado de salientar que a acção fotocatalítica não tem necessariamente de ser rápida pois a sujidade com poluentes ambientais ocorre lentamente com o tempo.

Podemos concluir afirmando que os montantes fotocatalíticos geralmente variam de 0,01 a 10% a granel calculado em relação Lo do ligante são suficientes para produzir o efeito desejado.

Portanto, mesmo percentagens extremamente baixas de fotocatalisadores podem produzir um efeito muito elevado de conservação de cor com o tempo.

Por "substâncias poluentes ambientais" entende-se as substâncias orgânicas que podem estar presentes no ambiente devido aos motores dos veículos e aos resíduos industriais, tais como o benzeno, compostos aromáticos voláteis, pesticidas, compostos orgânicos aromáticos, benzofluoridos, etc.

De acordo com um aspecto particularmente preferido da presente invenção tem sido utilizados fenantroquinona como matéria orgânica poluente. A selecção deste composto específico é considerada particularmente importante para demonstrar a grande vantagem obtida com os produtos objecto da presente invenção.

Em particular, esta selecção foi feita com base no conhecimento prévio da percentagem dos componentes mais ou menos importantes de um ambiente típico das grandes cidades.

Uma importante classe de compostos presentes como poluentes na troposfera é a dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH). Estes compostos e os seus análogos contendo heteroátomos (como S, N, O), derivam da queima incompleta de material orgânico, como o carvão, petróleo, madeira, combustíveis, etc. O mecanismo de formação do HAP é baseado na produção de radicais livres por hidrólise (~ 500-800°C) de hidrocarbonetos na zona de redução da chama, que se caracteriza por ter um fluxo de oxigénio insuficiente, a estrutura destes compostos é caracterizada por conter pelo menos dois anéis aromáticos condensados na mesma molécula.

Como foi demonstrado em várias experiências in vitro e in vivo, muitos compostos pertencentes à dita classe mostram actividade mutagénica e cancerígena. Em particular, fenantroquinona pertencente à classe de HAP foi seleccionado pelas seguintes razões:

- é uma substância que não levanta problemas de manipulação;
- é uma substância que dá uma coloração amarela e o seu desaparecimento pode ser seguido visualmente;
- é solúvel em metanol, um solvente que evapora facilmente, uma vez aplicada sobre a superfície a ser tratada.

Nem os poluentes inorgânicos devem ser excluídos, como os óxidos de azoto NO_x, que com o fotocatalisador de acordo com a presente invenção podem ser oxidados a nitratos.

A acção fotocatalítica do dióxido de titânio é bem conhecida na técnica, pois é sabido que as partículas de TiO_2 podem aderir a substratos inorgânicos, como cimento.

Pelo contrário o que não está descrito é o uso de titânio ou, mais geralmente, de um fotocatalisador, a granel, no cimento ou na mistura de modo a manter constante a qualidade da aparência superficial em termos de brilho e cor da manufatura endurecida. Por "quantidade de cor", entendemos o conjunto das características de comprimento de onda dominante e pureza, como definido abaixo. Graças ao aspecto peculiar se manter inalterado com o tempo a coloração, um aspecto preferido da invenção, refere-se particular à utilização de cimento branco e cimento preparado como ligante hidráulico.

A coloração "branco" do cimento pode ser caracterizada por três propriedades:

- como brilho, que é o poder de reflectir a luz incidente (que é a característica típica dos corpos brancos em contraste com os corpos negros), expresso como percentagem entre a luz reflectida por uma superfície de cimento branco e uma reflectida por uma superfície igual de óxido de magnésio, convencionalmente considerado o ideal do corpo branco; em cimentos brancos produzidos em Itália, o valor de brilho é maior que 82, e em argamassas produzidas com estes cimentos é um pouco menor;
- como comprimento de onda dominante, que é a gradação de tonalidade, que acompanha e caracteriza cada branco (na verdade os corpos brancos não são iguais entre si); o

comprimento de onda dominante situa-se entre o amarelo e o azul;

- como a pureza ou a intensidade da graduação; a pureza é medida pela percentagem de cor, que é inferior a 5%.

O uso de fotocatalisadores de acordo com a presente invenção permite, pois, manter constante o maior tempo possível essas três propriedades importantes.

O cimento branco também pode ser pigmentado para obter um efeito cromático adicional.

Este efeito torna-se decididamente melhor do que o obtido, em igualdade de condições, com cimento cinza. É interessante notar que o cimento branco, devido à sua composição química, não afecta tanto o tom ou a luminosidade das cores obtidas com o pigmento (alterações que, pelo contrário são inevitáveis com o uso do cimento cinza).

O pigmento deve ser misturado intimamente na mistura, ou separadamente, com o cimento. A percentagem de adição deve ser procurada caso a caso, de acordo com o efeito cromático que se deseja obter. Essa percentagem refere-se ao peso do cimento (por exemplo, são usados pigmentos minerais à base de óxido de ferro, a percentagem acima mencionado é de cerca de 2% em relação ao peso do cimento).

Os pigmentos são, em geral: corantes de base inorgânicos como, por exemplo, corantes naturais (amarelo ocre, vermelhos à base de óxido de ferro, como o ocre vermelho, vermelho inglês, vermelho espanhol, cor de laranja da terra; azul ultramarino, etc.) ou corantes minerais (cromato de zinco amarelo; verde Schweinfurt, azul Berlim, azul Bremen); corantes baseados em chumbo tais como amarelo Nápoles; amarelo cromo; o grupo de corantes minerais à base de óxido de ferro (com uma gama cromática de castanho ao laranja e amarelo).

Como já foi descrito anteriormente com as misturas de ligante (argamassas e cimentos) podem ser produzido particularmente os "arquitectónicos", de preferência, fabricados com pré-misturas compreendendo cimento branco e caracterizados por manter por mais tempo o brilho e a quantidade de corantes.

As composições de cimento, como argamassas e cimentos fabricados com o ligante são especialmente argamassas de ligantes apresentam rácios de ligantes/agregados, em peso, variando de 2/1 a 1/1 e cimentos que apresentam rácios de ligantes/agregados, em peso, que variam de 1/3 a 1/6.

A quantidade de água utilizada nas composições de cimento é a suficiente para completar a reacção de hidratação do ligante e para fornecer a funcionalidade ideal para o estado plástico da mistura. A proporção entre água, ligante e os agregados possíveis das composições de cimento pode

variar dentro de limites amplos, e é uma função das características e dos usos finais desejados das argamassas e cimentos. Em termos gerais, a quantidade de água varia de cerca de 20-60%, em peso, em relação ao peso do ligante.

O método de preparação de mistura pode ser qualquer um convencional. A temperatura de formação de mistura entre o ligante e a água, e agregados opcionais, geralmente varia de 5°C a 30°C, e é de preferência pelo menos 20°C.

A adição de fotocatalisador ao ligante hidráulico não é uma fase crítica; o fotocatalisador pode ser simplesmente adicionado ao pó de ligante hidráulico e misturado de acordo com qualquer técnica conhecida na arte, usando tanto um misturador automático como o manual.

Sendo a simples adição de fotocatalisador ao ligante em forma de pó possível, as pré-misturas de acordo com a presente invenção são as preferidas. Relata-se abaixo os seguintes exemplos de invenção para fins ilustrativos, mas não limitativos. É necessário salientar que uma exemplificação exaustiva da invenção pode ser realizada apenas por longos procedimentos (da ordem de anos), porque a correcta avaliação da manutenção das características dos ligantes endurecidos, particularmente dos cimentos arquitectónicos, necessita de "envelhecimento" natural no microclima real.

EXEMPLO 1 ilustrando alguns aspectos da invenção

Foram realizados alguns suportes tendo 25 x 8 x 2,5 cm de tamanho com argamassa de cimento normal baseado em cimento branco Italbianco Italcementi 52.5®.

Após a fabricação as amostras de ensaio foram curadas por um dia nos moldes no ambiente a 20°C e HR>90%; após a ejeção foram armazenadas por mais sete dias a 20°C e HR≈ 60% (HR = humidade relativa).

Estas amostras foram então utilizadas como suporte para as aplicações de uma argamassa de cimento adicionada com dióxido de titânio. A argamassa de base teve a seguinte formulação:

Cimento branco Italbianco Italcementi	35,4%
Metacaulino	3,5%
Quartzo (0,06-0,25 mm)	59,7%
Éter de celulose	0,2%
A9ELN1ENTF10 (melanina condensada com formaldeído)	0,25%
Fibras de celulose	0,25%
Terpolímero ELOTEX 50 AV/90 (butilacrilato/ acetato de vinilo/versatato de vinilo)	0,7%
Relação água/cimento	0,60

Em particular, foram realizadas seis composições segundo as seguintes dosagens de dióxido de titânio, referidas ao peso do cimento:

- 0 - como tal (dióxido de titânio 0%)
- 1 - 10%
- 2- 5%
- 3- 1%
- 4- 0,5%
- 5- 0,1%

Foi utilizado dióxido de titânio comercializado sob a marca P-25 da Degussa.

Cada composição foi vigorosamente agitada por cinco minutos por meio de um misturador de alta velocidade, até se obter uma consistência fluida (espatulada).

Posteriormente, as composições foram aplicadas com uma espátula metálica sobre os suportes acima descritos; no final da aplicação a espessura média da argamassa acabou por ser de aproximadamente 2 mm.

As amostras de ensaio, assim realizadas, foram, em seguida, curadas por 7 dias a 20°C e a HR≈60%. Em seguida, foi aplicada solução alcoólica a 0,5% de vários condensados baseados em compostos aromáticos policondensados com um pincel até a metade da superfície de cada amostra

(aproximadamente 100 cm²). Foi aplicada 6 g (correspondente a 0,03 g de produto seco) desta solução, com uma coloração amarela, em cada 100 cm² e em consequência 0,3 mg/cm² em cada amostra.

Cada amostra apresentou no final do tratamento duas zonas de coloração bem distintas:

- amarela, na parte tratada
- branca, na parte não tratada.

Em seguida, as amostras de ensaio tratadas foram submetidas à análise de imagem com um analisador informatizado Quantiment 500+ LEICA para detectar tonalidades de branco.

Posteriormente, foram expostas, a uma distância de cerca de 50 cm, a uma lâmpada de 300 watts OSRAM Ultra-Vitalux tendo uma mistura de radiações semelhante à radiação solar natural das montanhas altas (ultravioleta + visível).

A intervalos de 8, 16, 24 e 60 horas de exposição, a análise de imagens foi repetida para detectar tonalidades de branco. Os resultados obtidos foram relatados na Tabela 1.

TABELA 1

	VALORES DE BRANCO						
Tempo (h)	Amostra não tratada	Amostra livre TiO ₂	1	2	3	4	5
0	211	183.2	185.4	184.5	183.7	184.7	182.7
8	211	185.3	200.1	194.9	190.5	189.5	188.1
16	211	187.1	203.5	197.6	194.1	192.6	191.1
24	211	190.0	206.2	200.8	197.7	195.6	193.2
60	21.2	194.9	211.9	206.5	204.5	203.6	201.0

Como resultados as amostras de ensaio contendo 10% de dióxido de titânio, após 60 horas de exposição, mostram o mesmo tom de branco da superfície não tratada, mas deve salientar-se que já depois de 8-16 horas de exposição as tonalidades brancas resultaram ser muito próximas das superfícies não tratadas.

As peças de ensaio contendo as mais baixas doses de dióxido de titânio apresentam uma tendência semelhante, mas obviamente a níveis mais baixos, porém proporcionais ao teor de dióxido de titânio.

Pode-se observar que uma acção de branqueamento determinada através do efeito de luz também é obtida para cada amostra sem TiO₂. Em qualquer caso, pequenas quantidades de TiO₂ são suficientes para obter um maior efeito de branqueamento.

No entanto, a partir da observação visual do que foi medido instrumentalmente resulta um branqueamento mais acentuado das superfícies tratadas, especialmente quando humedecidas, em comparação com as superfícies não tratadas.

EXEMPLO 2 ilustrando alguns aspectos da invenção

Foram fabricadas quatro composições de argamassa de cimento (de formulação idênticos às do exemplo 1) adicionadas com TiO_2 (P-25®-Degussa) seguindo substancialmente o procedimento descrito no Exemplo 1. Em especial:

Composição D - 5% de dióxido de titânio, em peso

E - 1%	"	"
F - 0,5%	"	"
G - 0,1%	"	"

Ao contrário do Exemplo 1, a composições de cimento foi aplicada numa parede externa rebocada de um edifício.

Cada composição foi aplicada numa superfície de cerca de 600 cm^2 , e a espessura média girando por volta de 1-2 mm.

Metade de toda a superfície (300 cm^2), correspondendo a cada composição acima relatado, foi tratada com a mesma solução alcoólica compreendendo os poluentes orgânicos do Exemplo 1

(0,2 mg/cm² de produto seco); em seguida, foram obtidas duas superfícies com distintas colorações: amarelo a parte tratada, e branco a parte não tratada.

Nas Figuras 1-4 podem observar-se as imagens relativas às quatro composições, em especial: Figura 1A - 1B: composição D; Figura 2A - 2B: composição E; Figura 3A - 3B: composição F; Figura 4A - 4B: composição G. As Figuras 1A, 2A, 3A e 4A referem-se às imagens das superfícies relativas às quatro composições D, E, F e G, respectivamente, imediatamente após o tratamento com uma solução alcoólica de metade das referidas superfícies, sendo indicada a parte colorida de amarelo em cada figura com a letra T. Após uma semana de exposição à luz solar as composições foram novamente fotografadas e as imagens são relatadas nas Figuras 1B, 2B, 3B e 4B, que se referem às quatro composições D, E, F e G, respectivamente, após uma semana de exposição.

Como resultados das Figuras 1B - 4B as superfícies tratadas com o poluente orgânico reportaram-se ao branco original.

EXEMPLO 3 ilustrando alguns aspectos da invenção

Cola de tióxido de titânio (precursor TiO₂) foi adicionada nas concentrações de 0,1%, 1% e 5%, em peso, respectivamente, ao cimento, cuja análise química e espectrométrica é relatada na Tabela 2.

TABELA 2

Análise Química	
Perda de ignição	2,68%
Esplendor	90,0
Tamanho de onda dominante	569 nm
Pureza	2,3%
F	% 0,380
Análise espectrométrica de Raios X	
SiO ₂	21,80%
Al ₂ O ₃	3,60%
Fe ₂ O ₃	0,25%
CaO	65,86%
MgO	0,98%
SO ₃	3,15%
Na ₂ O	0,83%
K ₂ O	0,10%
SrO	0,08%
Mn ₂ O ₃	<0.04%
P ₂ O ₅	0,09%
TiO ₂	0,03%

Com cada mistura de três amostras de ensaio com 40 x 40 x 160 mm de tamanho, foram, em seguida, preparadas com argamassa normal de acordo com a norma EN 196.1 (cimento/areia = 1/3, relação w/c = 0,5).

Para comparação, foram preparados três amostras de ensaio sem adição de pasta de titânio.

As doze amostras de ensaio foram armazenadas num ambiente húmido por 24 horas e uma vez ejetadas foram armazenadas imersas em água até à expiração do prazo de 28 dias.

Então, foram realizados ensaios de resistência à compressão cuja média de resultados são apresentados na Tabela 3.

TABELA 3

	1	2	3	4
Conteúdo de pasta de titânio	-	0.1	1	5
Resistência à compressão (MPa)	58.1	58.2	57.4	56.7

Como resultado a adição de um precursor TiO_2 não afecta significativamente a resistência à compressão do cimento.

EXEMPLO 4 de acordo com a invenção

Foram fabricadas quatro com cimento Italbianco Italcementi 52,5[®] tendo as composições (em peso) apresentadas na Tabela 4.

TABELA 4

	A	B	C	D
Cimento Italbianco®	450	450	450	450
Agregado branco (0,1-2 mm)-g	1350	1350	1350	1350
TiO ₂ p-25® (por peso de cimento)	-	0.45	0.90	4.5
	-	(0.1%)	(0.2%)	(1%)
Água	225	225	225	225

Foram fabricadas com todas as argamassas três amostras de ensaio com 8 x 8 x 2 cm de tamanho. As amostras foram curadas por um dia em moldes num ambiente a 20°C e HR >90%, depois da ejeção foram armazenadas por mais sete dias a 20°C e cerca de 60% de HR. As doze amostras de teste foram submetidas a um teste colorimétrico com um Sistema colorimétrico Cologard de 0,5 para estimar o brilho, comprimento de onda dominante e a pureza da superfície de fundição (8 x 8 cm). Os resultados são apresentados na Tabela 5.

TABELA 5

Telha de pavimentação		Brilho	Comp. de onda dominante	Pureza
Como tal	1	82.3	576	3.9
	2	81.4	576	3.9
	3	81.9	576	3.9
TiO ₂ 0,1%	4	81.6	576	3.9
	5	80.6	576	3.5
	6	80.7	576	3.5
TiO ₂ 0,2%	7	81.1	576	3.5
	8	79.8	576	3.5
	9	80.3	576	3.5
TiO ₂ 1%	10	81.3	576	3.5
	11	81.5	576	3.5
	12	81.2	576	3.5

Em seguida, as amostras de teste foram expostas num ambiente externo sujeito a tráfego de veículos intenso durante 6 meses. Após este período, as medidas colorimétricas acima descritas foram repetidas. Os resultados são apresentados na Tabela 6.

TABELA 6

Telha de pavimentação		Brilho	Comp. de onda dominante	Pureza
Como tal	1	80	578	4.3
	2	79.5	578	4.4
	3	79	579	4.3
TiO ₂ 0,1%	4	80	576	4.0
	5	80	576	3.6
	6	80	576	3.5
TiO ₂ 0,2%	7	80.5	576	3.6
	8	80.5	576	3.5
	9	80.5	575	3.5
TiO ₂ 1%	10	82	575	3.2
	11	82	575	3.2
	12	81.5	575	3.2

Como resultado os valores de brilho, comprimento de onda dominante e pureza das amostras de ensaio com dióxido de titânio sofreram, com o tempo, menores alterações se comparado com os valores das amostras de ensaio do cimento, como tal (sem TiO₂).

EXEMPLO 5 ilustrando alguns aspectos da invenção

Duas amostras de cimento branco (2 mm de espessura) foram preparadas sobre suportes adequados, tendo uma forma

discóide com um diâmetro de 3,2 cm e espessura de 7 mm (substancialmente, conforme descrito no Exemplo 1).

Duas amostras contendo 5% de TiO_2 , do tipo P-25[®] Degussa (amostra A) e do tipo AHR[®] (Tioxide) (amostra B), respectivamente.

Para efeitos de comparação, foi preparada uma terceira amostra (C) sem TiO_2 .

A fim de obter uma superfície reprodutível e quantidade constante de matéria orgânica na amostra foi depositada uma solução de fenantroquinona em metanol por meio de um aerógrafo dando assim a uma superfície uma concentração de fenantroquinona igual a 0,1 mg de matéria seca/cm². No final de cada tratamento cada amostra mostrou uma superfície homogênea de cor amarela.

Tanto antes como depois da deposição das substâncias orgânicas, as análises de espectrofotometria de reflectância foram realizadas com um espectrofotômetro Perkin Elmer lambda seis equipado com uma esfera de integração para eliminar a luz dispersa responsável pela anisotropia e irregularidades da superfície.

As amostras foram irradiadas por meio de um simulador de fluxo solar, que emite radiação com comprimento de onda superior a 290 nm.

O dispositivo de irradiação consiste em quatro lâmpadas de 400 watts colocadas nos vértices de um quadrado tendo ao centro uma rotunda de rotação sobre o seu próprio eixo. Por meio do referido dispositivo, foi possível a irradiação de simultaneamente mais amostras com a mesma quantidade de fótons por unidade de tempo.

O dispositivo de irradiação SOLAR SIMULATOR SET-UP12/24 permite realizar testes de envelhecimento acelerado, onde aproximadamente 100 horas de irradiação corresponde a um ano de luz solar.

Para cada amostra foram obtidas, em diferentes momentos, várias % de reflectância (%R) como uma função de comprimento de onda (nm).

O coeficiente de reflectância como anteriormente apontado é obtido pela razão entre a luz reflectida numa superfície/a luz incidente nessa superfície.

A % de reflectância da amostra B é relatada na Figura 5 em horários diferentes em função do comprimento de onda (nm).

Em particular, no que diz respeito à Figura 5, a curva 1 representa o espectro antes de depositar a matéria orgânica, a curva 2 representa a situação após a deposição da referida substância, as curvas 3, 4, 5 representam, respectivamente, a situação após 2, 4 e 8 horas de irradiação. Como resultado já após 8 horas de irradiação, a situação é quase a mesma que antes do tratamento com o poluente.

Os valores de refletância deverão ser normalizados para permitir uma comparação entre diferentes materiais, tendo, portanto, uma diferença de reflectância intrínseca.

O coeficiente de normalização N_t é definido como segue:

$$N_t = [R_{t_0} - R_t] / R_{t_0}$$

onde R_{t_0} é a reflectância da amostra no momento = 0, antes da aplicação da substância poluente, R_t é a refletância no tempo t após a adição da substância poluente (neste caso, a fenantroquinona).

O coeficiente de normalização assim determinado permite calcular a %Q residual tornando possível uma comparação entre diferentes materiais tendo uma reflectância intrínseca diferente. Na verdade %Q residual pode ser facilmente calculada pela aplicação da seguinte fórmula

$$\text{residual } Q\% = \frac{1 - N_{t_0\text{poll}} - N_t}{N_{t_0\text{poll}}} \cdot 100$$

onde N_{t_0} é o coeficiente de normalização do material após a adição do poluente em $t = 0$.

Na tabela 7, %Q residual é relatada como uma função do tempo das amostras acima mencionadas (A) (contendo 5% de P-25), (B) (contendo 5% de AHR®) e (C) (a amostra sem TiO_2), submetidas a um comprimento de onda superior a 290 nm (450 nm) e um fluxo de ar em $T = 60^\circ\text{C}$.

TABELA 7

Tempo (horas)	P-25® Q% residual (A)	AHR® Q% residual (B)	Como tal Q% residual (C)
0	100	100	100
1	68.6	78.4	85.4
2	56.2	64.9	75.6
3	46.9	51.4	61.0
4	37.5	43.3	53.7
5	-	-	-
6	20.9	20.3	41.5
8	9.0	11.4	29.7

desaparecimento
da cor amarela

Tons de amarelo

Como resultados da Tabela 7, as amostras que contêm óxido de titânio dão com menor tempo e menores valores normalizados, o índice da actividade do fotocatalisador.

A análise dos dados também é confirmada visualmente. De facto, o desaparecimento total da coloração amarela devido à fenantroquina é observada em amostras contendo TiO_2 .

Embora os valores normalizados correspondentes à amostra C reduzam com o tempo, visualmente é possível observar as zonas amarelas definidas na superfície da amostra.

Como mais uma vez resulta da Tabela 7, o processo funciona com tipos diferentes de óxido de titânio, predominantemente na forma de anatásio.

A Figura 6 resume, sob a forma de um diagrama, os dados da Tabela 7 no qual a %Q residual é relatada em ordenadas e o tempo (horas) é relatada em abcissas,.

EXEMPLO 6 ilustrando alguns aspectos da invenção

Usando substancialmente o mesmo processo e o mesmo dispositivo como os do Exemplo 5, a actividade fotocatalítica de dióxido de titânio P-25® numa amostra de

cimento branco (preparada conforme descrito no Exemplo 5) no qual foi depositada carbono preto.

O carbono preto foi depositado de acordo com a seguinte técnica: o cimento branco discóide tratado com 5% de TiO_2 P-25® (Degussa) foi deixado por 10 minutos a uma altura de 10 mm da chama de uma vela. Para fins de comparação o mesmo teste foi conduzido numa amostra sem o TiO_2 .

Os resultados desses testes são apresentados na Figura 7.

Como resulta do histograma da Figura 8, a actividade da amostra contendo TiO_2 é evidente.

EXEMPLO 7 ilustrando alguns aspectos da invenção

Os óxidos de azoto, compreendendo tanto NO e NO_2 (geralmente indicada por NO_x) desempenham um papel importante na química atmosférica.

A alta concentração desses óxidos com relação à quantidade média do mesmo numa área não poluída é devido à presença de fontes móveis (veículos) e fontes fixas e pode originar chuvas ácidas ou compostos orgânicos, tais como nitratos de

peroxiacetilo (PAN), sendo irritante para os olhos e tóxico para as plantas.

Seguindo a técnica substancialmente descrita no Exemplo 1, foi preparada uma amostra de cimento branco contendo 1% em peso de TiO_2 do tipo AHR®.

A placa de cimento assim obtida foi colocada na base de uma caixa de vidro de Plexyglass® com uma capacidade de 1 l para avaliar a eficiência de remoção de NO_x do cimento contendo o fotocatalisador.

Foi passado um fluxo de ar foi contendo 0,6 ppm de NO_2 , 0,5 ppm de NO e 60% de humidade relativa por meio da caixa acima descrita iluminada de cima por três lâmpadas de vapor de Hg de 300 watts (emissor de luz com maior comprimento de onda de 360 nm) colocadas a uma distância de 15 cm da amostra.

O fluxo de ar de 2 l/min foi dividido para garantir um tempo de contacto suficiente do ar com cimento, e para ter um fluxo adequado para o sistema de detecção de quimioluminescência 8440 NITROGENOXIDE ANALYZER®.

Para efeitos de comparação, a mesma técnica foi realizada numa amostra de cimento não contendo TiO_2 .

A redução de NO_x medida no ar, deixando a caixa que contém a amostra de cimento com TiO₂ é de cerca de 40%, já depois de 3 horas de fluxo de ar, enquanto que nenhuma redução de NO_x significativa é observada no ar deixando a caixa que contém a amostra de cimento sem TiO₂ .

REIVINDICAÇÕES

1. Ladrilho fabricado a partir de pré-misturas secas contendo um ligante hidráulico, incluindo, partículas fotocatalíticas de dióxido de titânio, a granel, capazes de oxidar em presença da luz, do ar e substâncias poluentes na humidade do ambiente presentes no ambiente.
2. Ladrilho, de acordo com a reivindicação 1 onde o dióxido de titânio tem uma estrutura de anatásio de pelo menos 25%.
3. Ladrilho, de acordo com a reivindicação 1 onde o dióxido de titânio tem uma estrutura de anatásio de pelo menos 50%.
4. Ladrilho, de acordo com a reivindicação 1 onde o dióxido de titânio tem uma estrutura de anatásio de pelo menos 70%.
5. Ladrilho, de acordo com a reivindicação 1, onde o dióxido de titânio é um anatásio TiO_2 70:30: e mistura da proporção de rutilo TiO_2 .
6. Ladrilho, de acordo com a reivindicação 1, onde o fotocatalisador é uma pasta de titânio.
7. Ladrilho, de acordo com qualquer das reivindicações 1-6, onde o fotocatalisador TiO_2 é uma matriz misturada com um ou mais átomos diferentes de Ti.
8. Ladrilho, de acordo com qualquer das reivindicações 1-7, onde o fotocatalisador TiO_2 é uma matriz misturada com um ou mais átomos seleccionados a partir de Fe (III), Mo (V), Ru (III), Os (III), Re (V), V (V) e Rh (III).

9. Ladrilho, de acordo com qualquer das reivindicações 1-8 caracterizado por o fotocatalisador estar contido em quantidades que variam de 0,01% a 10% em peso.
10. Ladrilho, de acordo com qualquer das reivindicações 1-9 caracterizado por o fotocatalisador ser adicionado numa quantidade igual a 0,1%, em peso, com relação ao ligante.
11. Ladrilho, de acordo com qualquer das reivindicações 1-9 caracterizado por o dióxido de titânio ser adicionado numa quantidade igual a 0,5%, em peso, com relação ao ligante.
12. Ladrilho, de acordo com qualquer das reivindicações 1-11 caracterizado por o ligante hidráulico ser seleccionado a partir de um cimento de acordo com a norma UNI ENV 197.1, um cimento de barragem de detritos, um ligante de cimento e cal hidráulica.
13. Ladrilho, de acordo com a reivindicação 12 caracterizado por a dita composição compreender um cimento branco, cinza ou pigmentado.
14. Uso de uma pré-mistura seca contendo um ligante hidráulico, incluindo, a granel, partículas fotocatalíticas de dióxido de titânio capazes de oxidar em presença da luz, do ar e das substâncias poluentes presentes na humidade do ambiente, para fabricar ladrilhos que mantenham após a instalação o brilho e a quantidade de cores, por longos períodos de tempo.
15. Uso de acordo com a reivindicação 14 caracterizado por o dióxido de titânio ter uma estrutura de anatásio de pelo menos 25%.

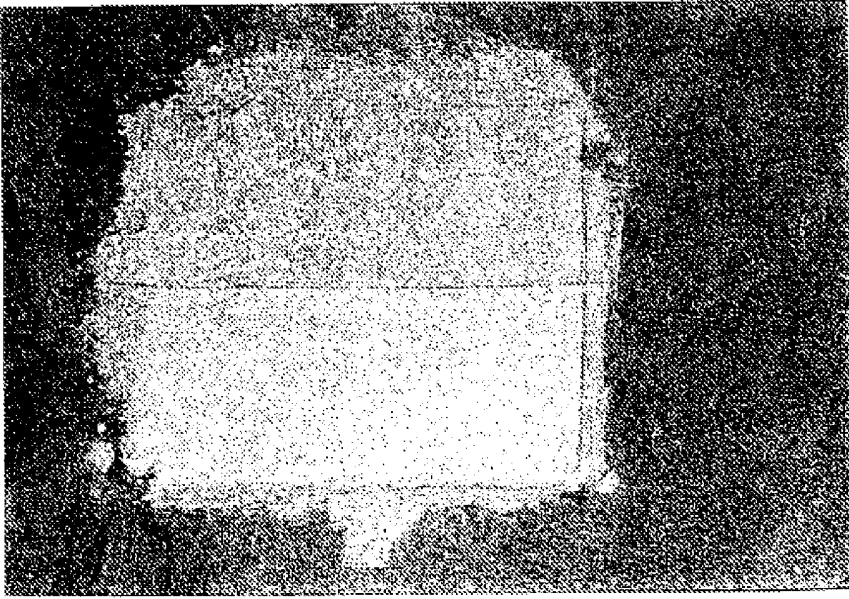


FIG. 1A

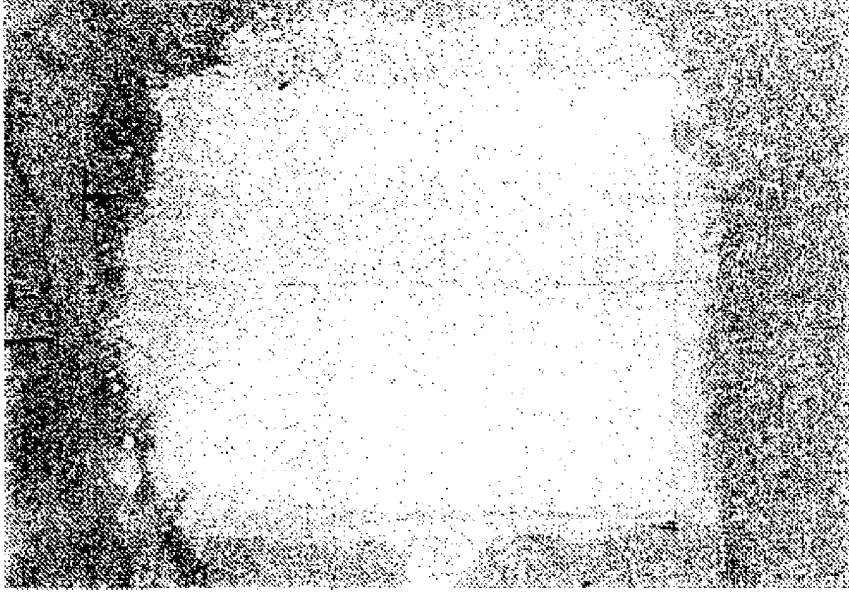


FIG. 1B

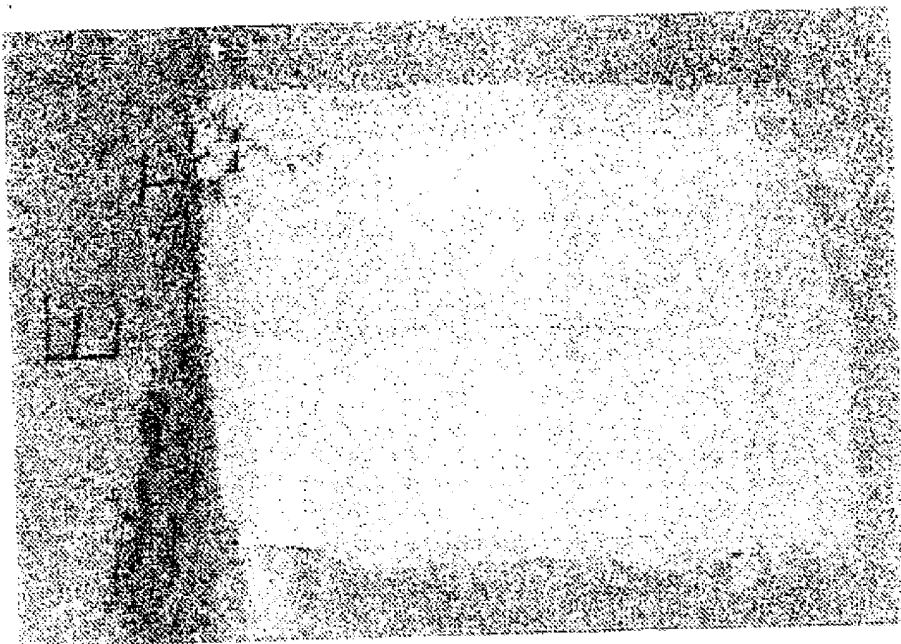


FIG. 23

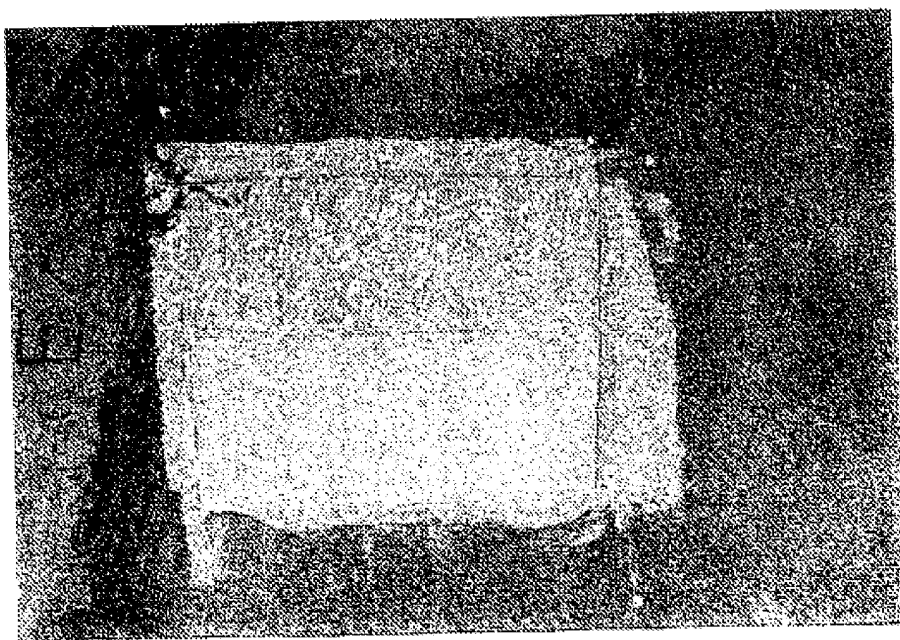


FIG. 2A

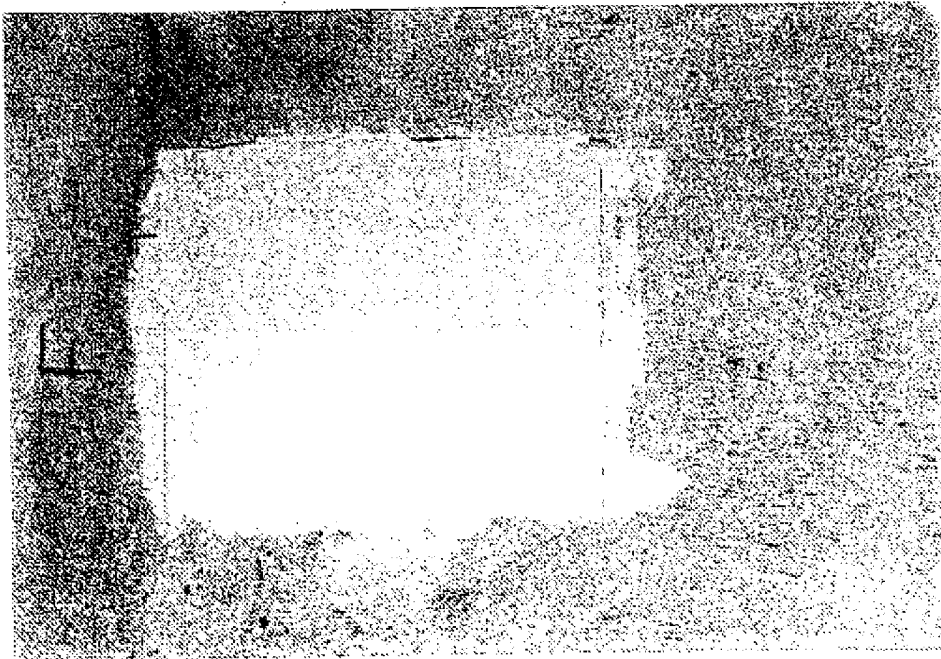


FIG. 3A

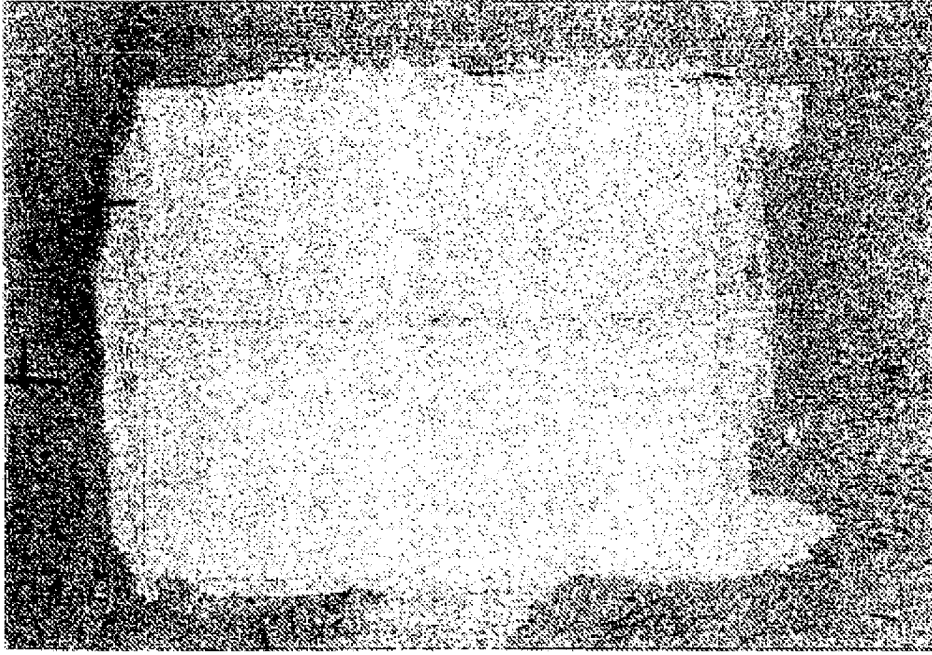


FIG. 3E

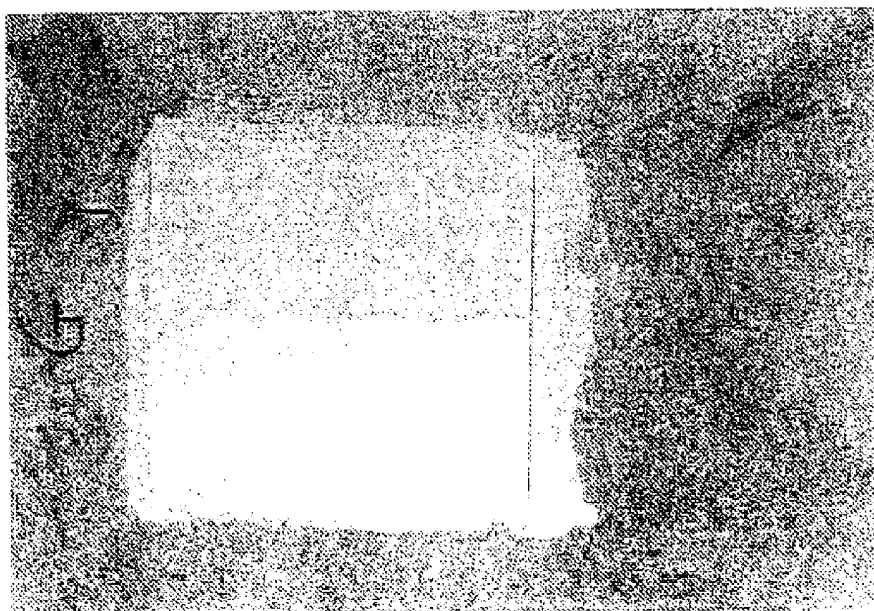


FIG. 4A

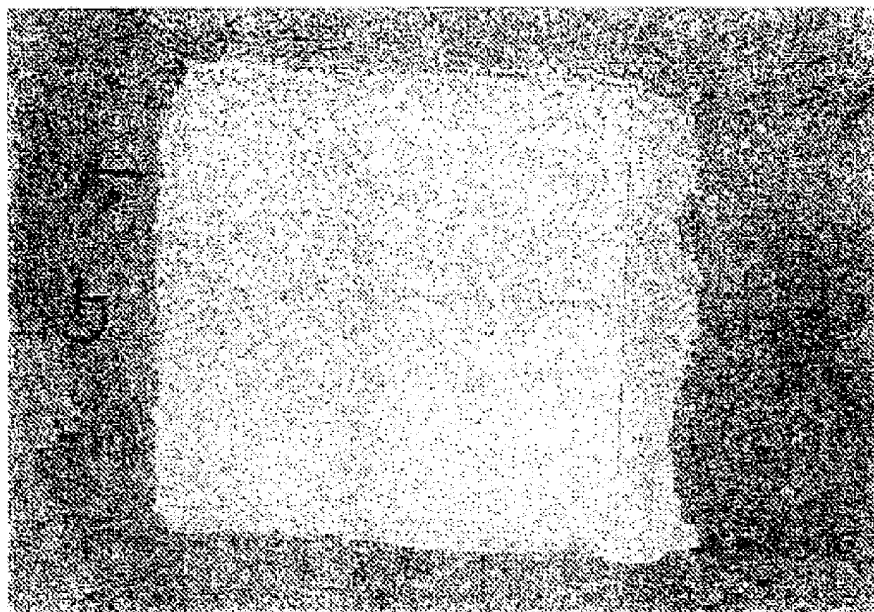


FIG. 4B

Fig. 5

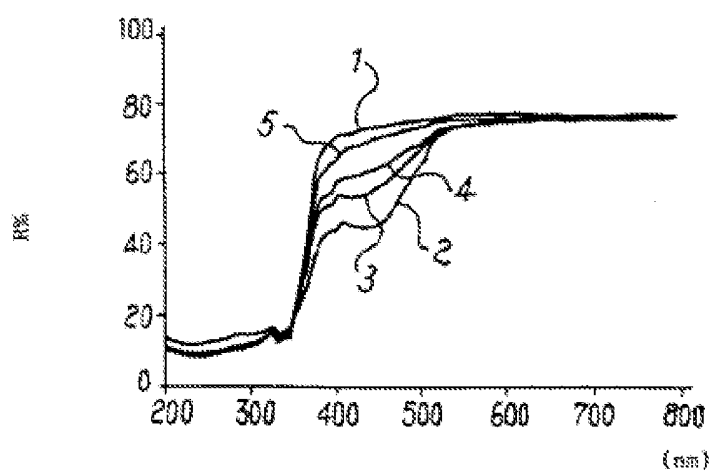


Fig. 6

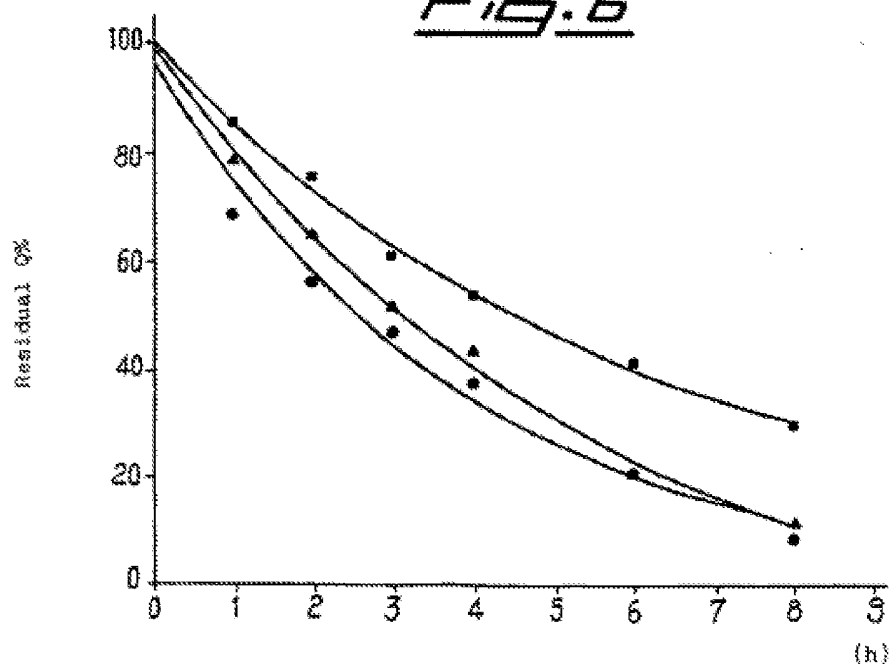
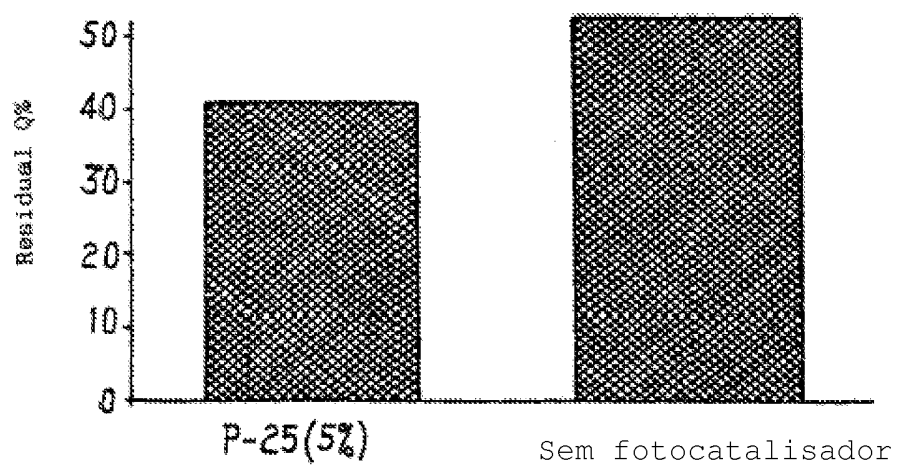


Fig.7





European Patent Office
80298 MUNICH
GERMANY
Tel. +49 (0)89 2399 - 0
Fax +49 (0)89 2399 - 4465



Gerli, Paolo
Notarbartolo & Gervisi S.p.A.
Corso di Porta Vittoria, 9
20122 Milano
ITALIE

**For any questions about
this communication:**
Tel.: +31 (0)70 340 45 00

Date
22.04.10

Reference ITC.015DIV1-DZ	Application No./Patent No. 05100182.4 - 2111 / 1600430
Applicant/Proprietor ITALCEMENTI S.p.A.	

Decision to grant a European patent pursuant to Article 97(1) EPC

Following examination of European patent application No. 05100182.4 a European patent with the title and the supporting documents indicated in the communication pursuant to Rule 71(3) EPC dated 04.02.10 is hereby granted in respect of the designated Contracting States.

Patent No. : 1600430
Date of filing : 24.07.97
Priority claimed : 07.08.96/ITA MI961722

Designated Contracting States
and Proprietor(s) : AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE
ITALCEMENTI S.p.A.
Via G. Camozzi, 124
24121 Bergamo/IT

This decision will take effect on the date on which the European Patent Bulletin mentions the grant (Art. 97(3) EPC).

The mention of the grant will be published in European Patent Bulletin 10/20 of 19.05.10.

Examining Division

Gattinger I

Arnotte E

Somann K

