

PROCEDIMIENTO PARA OBTENER COMPOSICIONES DE CEMENTO Y CONCRETO
CONFORMADAS POR ZnO, TiO₂ Y GRAFENO Y DICHAS COMPOSICIONES

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con el campo de los materiales para la construcción, específicamente la presente invención se relaciona con un procedimiento para obtener composiciones de cemento y concreto conformadas por ZnO, TiO₂ y grafeno y dichas composiciones de cemento, en donde estos nuevos materiales de construcción no requieren procesos de explotación de tierras ni procesos de altas energías, por lo tanto, proyectan una disminución de emisiones de CO₂ de más de un 50%, adicionalmente, este nuevo proceso de producción proyecta una disminución de costos de al rededor del 30% en comparación con los procesos de producción del cemento convencional, en donde el cemento obtenido cuenta con actividad fotocatalítica que ayuda a eliminar los gases de CO₂ y NO_x presentados en el ambiente, ayudando así a disminuir la contaminación del aire presente en las grandes ciudades y el medio ambiente, también cuenta con nano-plaquetas de ZnO que ayudan a mejorar los procesos de hidratación y la resistencia del material, y propiedades mecánicas mejoradas debido a las propiedades de los nuevos materiales de fabricación, en este sentido, este nuevo cemento presenta mayor resistencia a la corrosión, humedad y a las grandes cantidades de hidrógeno (H₂) presentados en el ambiente, lo que lo hace un buen candidato para realizar grandes construcciones en cualquier tipo de ambiente.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

En la actualidad, las industrias de cemento convencionales emiten grandes cantidades de CO₂, lo que agrava el cambio climático. Además de las grandes emisiones de CO₂ producidas diariamente por las empresas, este sector causa un gran impacto ambiental debido a los procesos de explotación de tierras realizados para obtener la materia prima para su respectivo proceso de producción. Sin embargo, es claro que este sector es fundamental para la reactivación económica, la generación de empleo y la mejora de infraestructuras en general.

Así las cosas, algunos científicos se han preocupado por el desarrollo de nuevos materiales menos contaminantes, más económicos, y que permitan mejorar las propiedades del cemento actual.

J. Sun, Z. Huang y J. Zhao desarrollaron un carburo cementado de alta dureza y resistencia mediante la introducción del grafeno como fase de refuerzo. Mediante sinterización en caliente, se fabricaron carburos cementados de WC-15TiC-6Co reforzados con MLG (multilayer graphene) y carburos cementados de WC-15TiC-6Co reforzados con grafeno de una sola capa (SLG).

Los investigadores hallaron que el MLG mostró una propiedad de dispersión más favorable en la matriz de carburo matriz de carburo cementado que el SLG. Además, el MLG se comportó mejor en la densificación del carburo cementado que el SLG, en función del efecto autolubricante del MLG. También se evidenció que la adición de grafeno fue beneficiosa para para aumentar la resistencia a la fractura sin una influencia apreciable en la dureza de los carburos cementados, mientras que el dopaje con MLG mejoró la resistencia a la fractura y la dureza de la aleación simultáneamente con una tenacidad a la fractura de $13,214 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, una dureza de $2057,203 \text{ kgf}/\text{mm}^2$ y una resistencia a la rotura transversal de $1709,2 \text{ MPa}$.

Tanvir S. Qureshi y Daman K. Panesar investigaron las propiedades prometedoras del grafeno para la mejora de la resistencia mecánica y la durabilidad del cemento a escala nanométrica. Los investigadores han establecido que el óxido de grafeno (GO) ha sido el material más estudiado en los materiales compuestos a base de cemento (GCCs) debido a su alta dispersabilidad en agua, y se ha evidenciado de que mejora de manera significativa las propiedades mecánicas de los compuestos. Se evidenció que los CCG con 0,02% en peso de GO (25,45% de oxígeno, espesor de capa de 15 nm y tamaño (es decir, longitud o diámetro del plano 2D) de 80-300 nm) habían mejorado las resistencias a la tracción y a la flexión en un 197,2 y 184,5%, respectivamente, en comparación con la pasta de cemento 100%. El GO con un espesor de capa $< 100 \text{ nm}$ y un tamaño de $1\text{-}2 \mu\text{m}$ con la dosis de 0,02 y 0,03% en peso de GO en el cemento mejoró las resistencias a la tracción y a la compresión en aproximadamente un 13 y un 41% respectivamente, en comparación con la mezcla de

cemento al 100%. Alrededor de 0,05 wt% de GO con un 35% de oxígeno y 1 nm en presencia de un superplastificante mejoró tanto la resistencia a la flexión como a la compresión de los GCC en un 70% y un 40%, respectivamente. Un porcentaje de volumen relativamente alto (2%) de GO (tamaño $< 2 \mu\text{m}$ y un grosor de capa de 1-5 nm) en los GCC aumentó la resistencia a la compresión y el módulo elástico en un 54% y un 50%, respectivamente, en comparación con la mezcla de cemento al 100%.

Adicionalmente, se evidencia que en el estado de la técnica una serie de documentos que presentan configuraciones de materiales que buscan solucionar el problema técnico planteado.

En este sentido, se tiene por ejemplo el documento US10752548B2, el cual divulga un tipo de cemento que incluye un silicato natural unido a un aglomerante orgánico, un óxido metálico y un activador químico. El activador químico se encuentra en una cantidad eficaz, para disolver el aglutinante, al menos en parte, para que el silicato reaccione con otros componentes del cemento, el silicato participa en el crecimiento de cristales; y el cemento es un cemento de carga estructural.

Los reactivos de acuerdo con un modo de la presente invención incluyen: Los óxidos de metales primarios son lo más preferiblemente óxido de aluminio Al_2O_3 y preferiblemente: óxido de calcio CaO ; óxido de magnesio MgO ; Óxido de hierro Fe_2O_3 . Los óxidos de metales secundarios son preferentemente dióxido de titanio TiO_2 (Titanium White) debido a su efecto de autolimpieza y debido a su papel en la creación de sitios de

nucleación de cristales. Son preferibles los óxidos de metales de transición que forman pigmentación coloreada, en particular: óxido de zinc ZnO (blanco neutro); óxido de hierro Fe_3O_4 (negro de Marte); Óxido de hierro hidratado $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Ocre Amarillo); Óxido de hierro anhidro Fe_2O_3 (Ocre Rojo).

Cuando el dióxido de titanio (TiO_2) absorbe la luz ultravioleta, se convierte y descompone los contaminantes que entran en contacto con la superficie del hormigón.

No obstante, este documento difiere de la presente invención por el hecho de que parte de una base de cemento convencional a partir de silicato, hecho completamente lejano. Asimismo, el documento D1 no emplea el grafeno en su composición, ni enseña las etapas del proceso de elaboración de la invención en estudio.

Otra divulgación relacionada con la presente invención se encuentra en el documento EP3216771A1, el cual se refiere a composiciones fotocatalíticas que comprenden un fotocatalizador y un material grafénico. Usos de las composiciones fotocatalíticas y de los sustratos que las incorporan, en particular para reducir la contaminación del aire, también se describen.

Una composición que comprende un fotocatalizador, un material grafénico y un sustrato, en la que dicho fotocatalizador y dicho material grafénico están incorporados en y/o sobre al menos una parte de dicho sustrato, y en la que el sustrato es o comprende uno o más materiales seleccionados del grupo formado por: pintura, revoque, yeso, composición cementosa, yeso, modificador de reología, una cal hidráulica y un ligante hidráulico.

No obstante, este documento difiere de la presente invención por el hecho que no enseña específicamente la composición de cemento alternativo, a base ZnO, TiO₂, y grafeno, ni tampoco enseña el proceso de elaboración descrito por el inventor.

De otra parte, se encuentra el documento WO2019195916A1, el cual divulga revestimientos fotocatalíticos que tienen una actividad fotocatalítica mejorada. Las realizaciones descritas en el presente documento también se refieren en general a los métodos para producir materiales de óxido de grafeno/TiO₂ y a las nuevas aplicaciones basadas en la fotoactividad mejorada de los materiales. Por ejemplo, el óxido de grafeno/TiO₂ puede utilizarse en revestimientos autolimpiantes mejorados para superficies como el cemento, el metal, el vidrio y la madera. Las realizaciones descritas en el presente documento también se refieren en general a los métodos de producción de materiales de óxido de grafeno-TiO₂ funcionalizados y a los métodos de recubrimiento mediante la modificación de la superficie de un sustrato y la funcionalización del óxido de grafeno-TiO₂ funcionalizado, siendo el compuesto funcionalizado recubierto sobre la superficie objetivo después de un tratamiento superficial adecuado.

No obstante, este documento difiere de la presente invención por el hecho que no divulga un procedimiento para desarrollar un material tipo cemento que incluya todas y cada una de las etapas divulgadas por el inventor.

Finalmente, se tiene el documento US20210323879A1 que se refiere a un material nanomodificado para muro hueco con aislamiento para edificación prefabricada, método

de preparación y aplicación del mismo, perteneciente al campo técnico de los materiales de construcción. El material incluye estructuras de empalme y un revestimiento impermeable de silano nanomodificado, en el que la estructura de empalme incluye una capa de estructura de hormigón reciclado y una capa central de aislamiento térmico de hormigón celular nanomodificado, la capa de estructura de hormigón reciclado es una estructura cuboide hueca con aberturas en ambos extremos, la capa central de aislamiento térmico de hormigón celular nanomodificado es una estructura formada por fundición dentro de la capa de estructura de hormigón reciclado, y el revestimiento impermeable de silano nanomodificado se aplica en una junta a tope de dos de las estructuras de empalme. El agente reductor de agua es un agente reductor de agua a base de ácido policarboxílico, un agente reductor de agua a base de sulfonato de sodio a base de naftaleno o un agente reductor de agua a base de resina de melamina; el cemento expansivo es uno de un cemento expansivo a base de sulfoaluminato, un cemento expansivo a base de aluminato y un cemento expansivo a base de silicato; el fluido espumante es un agente espumante de proteína animal, un agente espumante de proteína vegetal, un agente espumante químico y un agente espumante compuesto; el nanomaterial es uno de nano-SiO₂, nano-TiO₂, nano-ZnO, nano-Fe₂O₃, nano-CaCO₃, nanotubos de carbono y óxido de grafeno; y el tensioactivo es uno de dodecylbencenosulfonato de sodio, bromuro de cetiltrimetilamonio, poliacrilato de sodio, p-estirenosulfonato de sodio y N-metilpirrolidona.

No obstante, este documento difiere de la presente invención por el hecho que no divulga un procedimiento para desarrollar un material tipo cemento que incluya todas y cada una de las etapas divulgadas en la presente invención.

A partir de la información divulgada en los documentos del estado de arte, se puede ver claramente que se presenta el problema de obtener un material sustituto del cemento con propiedades fotocatalíticas, de auto-limpieza y resistencia, compuestos por materia prima de fácil obtención y económicos, que permitan reducir el impacto ambiental generado por la industria cementera.

De acuerdo con lo anterior, es claro que existe en el estado del arte una necesidad de proporcionar una nueva tecnología de cementos inteligentes y su proceso de fabricación, en donde dichas composiciones para cementos inteligentes comprenden ZnO, TiO₂ y grafeno, en donde dicho proceso de fabricación genere un impacto menor al medio ambiente y evite la explotación de tierras o procesos de alta energía, disminuyendo las emisiones de CO₂ en más de un 50%.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La presente invención se entiende de forma más clara a partir de las siguientes figuras donde se muestran los componentes y resultados asociados al presente desarrollo, así como las características novedosas con respecto al estado del arte, en donde, las figuras no pretenden limitar el alcance de la invención, el cual está únicamente dado por las reivindicaciones adjuntas, en donde:

La Figura 1 corresponde a la estructura cristalina del TiO₂ en fase rutilo, de acuerdo con la

presente invención.

La Figura 2 corresponde a una vista esquemática del proceso de molienda de preparación del cemento propuesto. Este proceso se lleva a cabo en un molino de bolas planetario con una relación masa bola de 20:1 (por cada gramo de material de muestra se agregan 20 g de bolas), de acuerdo con la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con un procedimiento para obtener composiciones de cemento y concreto conformadas por ZnO, TiO₂ y grafeno que comprende las siguientes etapas:

Etapla 1: Triturar una cantidad entre 200-500 g del componente inorgánico, ZnO o ZnO TiO₂, dicho proceso será realizado preferiblemente, en una trituradora de mortero para su proceso de compactación, este proceso de molienda de los ingredientes con mezcla simultánea se llevará a cabo durante un tiempo va de 4 a 6 horas.

Etapla 2: Realizar un proceso de molienda intensiva y de aleación mecánica de los polvos de la composición de la etapa 1, preferiblemente en un molino planetario de bolas de alta energía, continuando con el proceso de homogeneización del sistema continuo durante 4 a 6 horas.

Etapla 3: Mezclar el ZnO con el TiO₂ en un rango de tiempo de 2 a 5 minutos, añadir agua y un superplastificante Tipo C (acelerante) al polvo mezclado, agitar mecánicamente la mezcla a un rango de temperatura de 20 a 30°C (con una tolerancia de ± 2 °C) y 65% RH (humedad relativa) para obtener pastas de cemento frescas de dispersión uniformes. Dado

que son muchas las fuerzas físicas que influyen simultáneamente en los materiales del cemento, éstos sufren una intensa destrucción, mezcla e interacciones mutuas. El uso de los equipos para el proceso de compactación y molienda servirán para lograr la mejor homogeneidad del producto final y para obtener un sistema híbrido para la creación de interacciones adecuadas, principalmente de carácter físico, entre los componentes.

Etapas 4: Preparar el TiO_2 sensible a la luz visible, seleccionando entre dos estructuras diferentes de TiO_2 como fotocatalizadores, por un lado, TiO_2 rutilo puro, y por el otro TiO_2 recubierto con capas de pasivación superficial.

- Para la preparación de los fotocatalizadores de TiO_2 en estado de rutilos puros, se utiliza el material comercial P25 (Evonik, Alemania) como material de partida, y el P25 se somete a un proceso de recocido que va de 750 a 800 °C durante 2 horas, preferiblemente en un horno industrial bajo condiciones ambientales; posteriormente, dicho TiO_2 se modifica con Al, depositando óxidos de Al sobre la muestra por el método de deposición química de vapor regulada por temperatura (tr-CVD), en donde, el TiO_2 modificado con Al se optimiza con una carga que va de 0,4 a 0,5 wt% de Al seguida de un proceso de recocido térmico que varía de 1 a 2 horas, entre 375 hasta 400 °C; por otro lado, se prepara TiO_2 modificado con Fe, utilizando hierro bis(ciclopentadienilo) ($\text{Fe}(\text{Cp})_2$, Sigma Aldrich, USA) el cual, cumple la función de precursor metálico en presencia de agentes oxidantes (agua y oxígeno) del aire ambiente; por otro lado, se utiliza un vaso de precipitados de cuarzo que contiene una mezcla de 0,1 g de $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ (compuesto de un 40% Fe y 60% $(\text{Cp})_2$) y se sella con cinta de poliimida (PI) y papel de aluminio, posteriormente, la mezcla se transfiere a un horno industrial, en donde la temperatura del horno se eleva desde 23 °C hasta 60 °C para evaporar el precursor metálico y se mantiene en estas condiciones durante un rango de

tiempo que va de 1 a 2 horas; Luego la temperatura se eleva de 60 °C hasta llegar a 200 °C y se mantiene durante 1 hasta 1,5 horas para depositar óxidos de Fe sobre el Al por oxidación del $\text{Fe}(\text{Cp})_2$; finalmente, la cinta de poliimida (PI) y el papel de aluminio del vaso de precipitados se retiran a una temperatura ambiente, y los óxidos de Fe depositados en el Al se recocen durante un tiempo que va de 2 a 3 horas en condiciones de aire ambiente hasta alcanzar los 375 o 400 °C.

- Para la preparación de los fotocatalizadores, se utilizará TiO_2 con fase rutilo y se hará un dopaje del 3 al 5 wt%. La estructura cristalina del rutilo se describe comúnmente mediante cadenas de octaedros de donde el átomo de titanio (catión) se localiza en el centro de la celda unitaria y está rodeado por seis átomos de oxígeno (aniones). En el rutilo cada octaedro está en contacto con 10 octaedros vecinos, dos compartiendo las caras de los pares de oxígeno y ocho compartiendo las esquinas de los átomos de oxígeno. Tiene seis átomos por celda unitaria y todos los átomos de los mismos elementos son equivalentes por simetrías en las esquinas de un octaedro distorsionado. En la figura 1 se enseña la estructura cristalina del TiO_2 en fase rutilo.

Etapas 5: Luego de obtener la pasta de cemento con propiedades fotocatalíticas, se agrega grafeno con un 99.95% de pureza, un grosor medio de aproximadamente 15 nm a 20 nm y una superficie típica de 50-80 m²/g; Se dopa el ZnO con un porcentaje de aluminio del 6% al 8%, en donde el ZnO y grafeno se emplearán en una cantidad de 10 a 12 wt% en la pasta de cemento obtenido.

Etapas 6: La pasta de cemento obtenida, el grafeno y el ZnO se someten a un proceso de molienda de alta energía, con una relación masa bola 20:1, preferiblemente en un molino planetario Fritsch Pulverisette 7; en donde, todos los materiales se mezclarán durante 12

ciclos a una velocidad de 600 revoluciones por minuto; cada ciclo constará de un tiempo de ejecución y de pausas de 60 min y 30 min, respectivamente.

Etapa 7: Proceso de dispersión en seco que permitirá que el grafeno y el ZnO se distribuidos homogéneamente en la mezcla de cemento. Esto ayudará a tener tamaños de partícula uniformes en la muestra, además, facilita la obtención de resultados precisos y reproducibles, en donde la relación agua-cemento en este proceso es de 0,1:1 (por cada 0,1 g de agua, se agrega 1 g de cemento) independientemente de las concentraciones de grafeno y ZnO; luego, la muestra resultante se somete a un proceso de compresión mediante un sistema de prensado a una presión de más de 40 MPa hasta los 45 MPa que van desde 90 hasta 120 segundos en condiciones ambientales; finalmente, la muestra se expone a un proceso de secado en un rango de temperaturas de 200 a 250 °C durante un rango de tiempo que va de 3 a 4 horas en una cámara de vacío para eliminar cualquier contenido de humedad.

Para la fabricación de las muestras de pasta y mortero se utilizará una proporción constante de agua y mezcla de ZnO-TiO₂ de 1:1,5 (por cada gramo de agua se agrega 1,5 g de ZnO-TiO₂). Posteriormente, para preparar la muestra de mortero, se utilizará una relación arena-ZnO-TiO₂ de 1:1,5 (por cada gramo de arena se agrega 1,5 gramos de ZnO-TiO₂). Finalmente se agregará polvo de aluminio y yeso a la mezcla que actuaran como conglomerantes para las propiedades cementales finales.

La composición de esta nueva tipología de cemento se basa en un 40-45 % de ZnO (materia prima), un 30-35 % de TiO₂ para la activación fotocatalítica y un 20-25 de grafeno. La

adición de este último material es mejorar la resistencia mecánica y alargar la vida útil del cemento.

En una modalidad deseada, la composición de esta nueva tipología de cemento comprende 40 % de ZnO, 35 % de TiO₂ para la activación fotocatalítica y 25 % de grafeno. La adición de este último material es mejorar la resistencia mecánica y alargar la vida útil del cemento.

A continuación, se definen algunos conceptos que permiten entender de una mejor manera la presente invención.

- Método de deposición química de vapor regulada por temperatura (tr-CVD): Es un proceso químico utilizado para producir productos de alta pureza y alto rendimiento de materiales sólidos. El proceso se utiliza a menudo en la industria de semiconductores para producir películas delgadas.
- Componente superplastificante: Son aditivos que suavizan los materiales a los que se añaden. Se utilizan para mejorar el desempeño de una mezcla de concreto ante determinadas sollicitaciones. Por otro lado, también aseguran la calidad del concreto en condiciones ambientales severas durante las etapas de mezclado, transporte, colocación y curado.
- Proceso de dispersión en seco: Es un proceso de dispersión es un sistema de partículas distribuidas en un material que se dispersan en una fase continua de otro material. Las dos fases pueden estar en el mismo estado o en diferentes estados de

la materia. El proceso de dispersión en seco es un proceso que se lleva a cabo netamente en estado sólido.

A continuación, se listan algunas de las ventajas y aplicaciones que incluye la presente invención.

Una de las grandes ventajas que presenta este nuevo material de construcción es que cuenta con propiedades mecánicas mejoradas con respecto al cemento convencional. La adición de grafeno y ZnO mejoran las propiedades mecánicas tanto a nivel nano como a nivel macro, lo que hace que este nuevo material presente más resistencia a la compresión y a la tensión en la construcción de edificaciones. Por otro lado, este nuevo cemento al contar con inserción de TiO_2 , presenta propiedades auto-limpiantes en la superficie del material, lo que hace que no se adhieran contaminantes presentes en la atmósfera, por lo tanto, este material presenta un mejor comportamiento ante la corrosión y el alto contenido del hidrógeno presente en el ambiente. Este nuevo material también cuenta con ventajas en su proceso de fabricación. Debido a que estos nuevos materiales de fabricación se pueden encontrar de manera abundante en la naturaleza y no requieren procesos de explotación de tierras, este nuevo cemento disminuye en un 20% las grandes emisiones de CO_2 en su proceso de producción con respecto a los procesos convencionales. A pesar de esto, otra ventaja en el proceso de fabricación son los procesos de altas energías. En la fabricación del cemento convencional, se requieren procesos de altas energías con temperaturas que están alrededor de 1100°C , en proceso de fabricación propuesto no se requieren procesos de altas energías, por lo tanto, el presente proceso de producción

proyecta una disminución de costos en al rededor del 35% con respecto a los procesos cementeros convencionales.

Finalmente, la mayor ventaja tecnológica se encuentra en el comportamiento fotocatalítico de esta nueva tecnología de cemento. Este nuevo material cuenta con propiedades inteligentes que son capaces de descontaminar tanto el aire interior como exterior de cualquier localidad. Por medio de la fotocatalisis heterogénea. El presente material será capaz de reaccionar con los contaminantes NOx y CO2 para descontaminar el aire, creando así edificaciones más verdes y sostenibles y hacer un lugar mejor para futuras generaciones.

Aunque la anterior descripción define las modalidades preferidas de la presente invención, dicha invención no se encuentra limitada a éstas, sino que, por el contrario, también se pretende incluir dentro del alcance de la presente solicitud todas las variaciones o modificaciones que sean evidentes para los expertos en la materia y que no afectan y cambian el espíritu de la invención.