



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2020 00570**

(22) Data de depozit: **11/09/2020**

(41) Data publicării cererii:
30/03/2022 BOPI nr. **3/2022**

(71) Solicitant:

• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatorii:

• ION RODICA MARIANA, STR. VOILA
NR. 3, BL. 59, SC.3, ET.1, AP. 36,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;

• RIZESCU CLAUDIU EDUARD,
STR.NICOLAE GRIGORESCU, NR.26, TITU,
DB, RO;
• VASILE DAN- ADRIAN, STR.LUICA,
NR.23, BL.M1, ET.2, AP.12, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• ION NELU, STR. VOILA NR. 3, BL.59,
SC.3, ET. 1, AP.36, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) MATERIAL PE BAZĂ DE HIDROTALCIT DUBLU CU ADERENȚĂ RIDICATĂ PENTRU CONSOLIDAREA SUPRAFEȚELOR OBIECTIVELOR DE PATRIMONIU

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui material pe bază de hidrotalcit dublu pentru consolidarea suprafețelor obiectivelor de patrimoniu. Procedeul, conform inventiei, constă în dizolvarea în apă distilată a sărurilor, în procente masice de 22...25% CaCl₂, 41...44% MgCl₂*6H₂O și 32...37% AlCl₃*6H₂O raportat la cantitatea totală a sărurilor, soluția de săruri se adaugă în picătură, împreună cu o soluție de NaOH 2M într-un vas de precipitare, sub agitare continuă la

pH 9,5...10,5, dispersia de hidrotalcit în apă se răcește la temperatura camerei și se filtrează, precipitatul se usucă la temperatura de 90°C timp de 8 h, rezultând granule de hidrotalcit care se mojarează până la dimensiuni de 150...200 nm de pulbere fină, stabilă termic în timp și porozitate uniformă necesară pentru acoperirea fisurilor și crăpăturilor din zidărie.

Revendicări: 3

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENTII ŞI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2020 00 570
Data depozit 11 -09- 2020

MATERIAL PE BAZA DE HIDROTALCIT DUBLU CU ADERENȚĂ RIDICATĂ PENTRU CONSOLIDAREA SUPRAFEȚELOR OBIECTIVELOR DE PATRIMONIU

Invenția se referă la compuși pe baza de hidrotalciti utilizați pentru consolidarea mortarelor de cimentare în construcțiile industriale și civile, pentru cimentarea zonelor cu lacune și a porțiunilor de mortare lipsă, a obiectivelor de patrimoniu.

Prezenta invenție se referă la un material de consolidarea a mortarelor de cimentare, pentru umplerea rosturilor și reconstituirea aspectului inițial al celor aflate într-un stadiu avansat de deteriorare. Materialul conține hidrotalciti sub formă de pulbere, cu proprietăți fizico-chimice și mecanice îmbunătățite, care dispersat în apă se poate aplica prin pensulare sau spreiere pe porțiunile de zidărie supuse recondiționării.

Mortarul stă la baza tuturor lucrărilor de zidărie, fie că sunt de construcție, tencuire sau reparații. Mortarul este un amestec de nisip, apă și liant (ciment și/sau var), care se întărește după uscare. Liantul se folosește la mortare utilizate în lucrările de zidărie pentru fixarea cărămidelor între ele, dar și pentru tencuieli interioare în încăperi în care există risc mare de umiditate, ca de exemplu bucătării, băi.

Mortarele sunt amestecuri bine omogenizate de liant, nisip și apă, care se întăresc fie prin pierderea apei, fie hidraulic în funcție de natura liantului întrebunțat. Ele servesc la legarea între ele a pietrelor de construcție pentru a forma piese de construcție (de exemplu ziduri), sau la protejarea și înfrumusețarea pieselor de construcție. În primul caz se numesc *mortare de zidărie*, iar în al doilea *mortare de tencuială*.

Într-un mortar, partea activă este liantul, iar partea practic inertă este nisipul. Prin nisip se înțelege materialul granular de cel mult 7 mm mărime de granulă.

Pentru conservarea suprafețelor construcțiilor aflate într-o anumită stare de degradare la unele monumente de patrimoniu s-au propus diverse produse organice și anorganice, în scopul îmbunătățirii proprietăților de rezistență, aderență, coeziune și impermeabilizare la apă.

Carbonații de calciu, în special calcitul (CaCO_3), ridică cele mai multe probleme în conservarea și restaurarea lor, întrucât sunt foarte solubili în soluții acide, au vulnerabilitate la atacul acizilor, în special a celor proveniți din apa de ploaie și își modifică cel mai ușor culoarea naturală. De aceea se impune un nou produs care



rezintă o solubilitate mult mai mică decât calcitul sau gipsul (apărut în urma procesului de degradare), rezistență mecanică și în medii acide, stabilitate în timp și la sărurile generate în urma poluării.

Se cunosc mai multe tipuri de materiale care reproduc compozitia, rezistența și densitatea pietrelor: hidroxid de calciu (Ca(OH)_2), hidroxid de magneziu (Mg(OH)_2), hidroxid de bariu (Ba(OH)_2), hidroxid de strontiu (Sr(OH)_2), hidroxiapatita simplă sau carbonatată, precum și derivații metalici ai acestora.

In brevetul de inventie EP 1445242 se prezintă o rețetă de ipsos pentru tencuială exterioară ce cuprinde 10-25% apă, 2-20% silicat de potasiu, 0,5-5% dispersat coloidal de silice fumurie, 0,05-0,3% agent de umectare, 0,1-0,5% eter de celuloză, 0,2-2% agent de hidrofobizare, de 0,05-1% dispersie și 49-80% materiale de umplutură.

Brevetul US 2014/0338567 A1 prezintă o compozitie de mortar premixat, stucatură sau zidărie formată din 70-80% nisip și din 20-30% ciment ușor sau gips sau ciment Portland, silice, stearat de calciu și metacaolin. Dezavantajul acestei invenții constă în utilizarea de materiale organice care pun în pericol degradarea datorată atacului biologic ce apare ca urmare a masei organice ce este folosită pe post de hrana de către insecte sau diverse microorganisme.

Brevetul de inventie WO 2008150604 A1, prezintă un aditiv pe bază de ciment formată dintr-o compozitie de ciment de zidărie neîntărit, care cuprinde utilizarea unui biopolimer extra-cellular, un surfactant anionic, și cel puțin un cationic sau surfactant amfoter. De preferință, biopolimerul și agenții activi de suprafață sunt încorporați în ciment prin încorporarea componentelor în măcinarea clincherului ca parte a fabricării cimentului.

Brevetul de inventie EP1004636 (A2), prezintă o formulare și metodă de restaurare și/sau recuperarea suprafețelor nelemnăoase, conținând o soluție apoasă sau dispersie neutră de silicat de sodiu, silicat de magneziu și carbonat de potasiu.

Brevetul de inventie RO 127639 B1, prezintă o compozitie pe bază de compuși de tip hidrotalcit și tuf vulcanic de tip clinoptilolit, cu aplicații în purificarea apelor contaminate cu poluanți organici și metale grele. Se utilizează un hidrotalcit dublu de magneziu și aluminiu, utilizat la îndepărtarea colorantului Acid Blue 22, a 4-clor-fenolului, ai metalelor grele din apele reziduale.



AC
25

In general, mineralul denumit hidrotalcit este un hidroxicarbonat dublu de magneziu și aluminiu, care corespunde formulei chimice $Mg_3Al(OH)_8(CO_3)_{0.5} \cdot 2H_2O$, care are proprietăți bazice și de schimbător de anioni. Datorită proprietăților fizico-chimice deosebite, acest compus are o gamă largă de utilizări și întrucât răspândirea sa în forma naturală este redusă, în ultimii ani s-au utilizat diverse modalități de sinteză, care au avut ca scop atât obținerea compusului similar cu cel natural prin metode cât mai ieftine, cât și modularea proprietăților de bazicitate și schimb ionic prin modificarea raportului între magneziu și aluminiu, substituirea parțială a magneziului și/sau aluminiului cu alte elemente care au raza ionică asemănătoare cu a Mg și a Al și pot adopta același sistem de coordinare, dar au proprietăți acido-bazice diferite și chiar proprietăți redox, precum și substituirea anionilor carbonat cu alți anioni (F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, *Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and application, Catalysis Today 11 (1991) 173-301*). Compușii de sinteză cu formula chimică modificată sunt denumiți compuși de tip hidrotalcit și pot fi descriși de formula generală $[M(II)_{1-x} M(III)_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-x/n})^x \cdot mH_2O$, în care: M(II) poate fi un cation bivalent, cum ar fi Ca^{2+} , Sr^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ; M(III) este un cation trivalent (Fe^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+}), A este un anion anorganic (OH^- , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-}) sau organic (ionii carboxilat, dodecilsulfonat etc), $x = M(III)/M(II) + M(III)$, m este numarul de molecule de apă; $x = 0.2-0.33$.

Se cunoaște că pentru consolidarea zidăriei se folosesc atât consolidanți mineralici, de exemplu apa de var, varul, silicati alcalini, esteri de siliciu, soluțiile pe bază de silice coloidală, hidroxid de bariu, tetra etil orto silicat (TEOS) etc., cât și consolidanți / adezivi pe bază de polimeri sintetici preum rășini termoplastice, rășini termorigide sau termoreactive (plastomeri).

O cerință de bază în restaurare este aceea ca zidăria să prezinte suprafete compacte la interfața cu mediul înconjurător, astfel încât să se evite penetrarea lichidelor agresive.

Formularea din prezenta invenție se află sub formă de soluție apoasă sau dispersie a constituenților și acționează ca filler asupra distrugerilor (pori, zgârieturi, linii, zone cu abraziune, etc). Invenția oferă o metodă de restaurare și/sau recuperare a unei suprafete deteriorate.



Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în folosirea hidrotalcitului dublu de calciu și magneziu (CaMg-HT) ca un strat protector nou pentru zidărie, cu scopul de a reduce degradarea acidă și de a consolida zidăria interioară și/sau exterioară. Motivația pentru utilizarea CaMg-HT este dată de viteza de dizolvare scăzută și compatibilitatea structurală cu calcitul, capacitatea sa de a proteja piatra de acid a fost atribuită acoperirii incomplete și porozității reziduale în film, care decurg din creșterea cristalelor sub formă de solzi, protejând substratul de bază. Hidrotalcitul de calciu și magneziu (CaMg-HT) reprezintă un material propice pentru consolidarea peretilor interiori sau exteriori, deoarece compoziția sa chimică și de fază este similară cu aceea a componentei anorganice a multor pietre.

Conform acestei invenții, materialul de tip hidrotalcit dublu de calciu și magneziu, se formulează sub formă de pulbere. Pulberea obținută este stabilă termică, în timp și se păstrează în recipienți uscați, pentru a evita umezirea acesteia.

Hidrotalcitul dublu de calciu și magneziu având compoziția elementală (formula brută elemental teoretică): $Mg_{0.375}Ca_{0.375}Al_{0.25}(OH)_{2.25}$ a fost preparat prin metoda coprecipitatii din $CaCl_2$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ și $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, la suprasaturare scăzută și pH constant. Sărurile în procent masic de: 22...25% $CaCl_2$, 41...44%, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, 32...37% $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, raportat la cantitatea totală a sărurilor, se dizolvă în apă distilată obținându-se o soluție de săruri care se adaugă în picătură împreună cu agentul de precipitare reprezentat de soluția $NaOH$ 2M, în vasul de precipitare sub agitare continuă la temperatura camerei, în vasul de precipitare se adaugă în prealabil apă distilată, urmărindu-se ca pH-ul să fie menținut cât mai apropiat de 10 sau practic pH=9,5-10,5, rezultând o dispersie de particule solide (hidrotalcit) în apă, dispersia se transferă într-un balon cu fund plat cu instalație de reflux și cu agitare continuă la temperatura de 75-80 °C timp de 16 h, urmat de răcire la temperatura camerei și filtrare la vid apoi precipitatul rezultat după filtrare se spală cu apă distilată până ce se obține pH neutru urmat de uscare la temperatura de 90 °C timp de 8 h rezultând granule de hidrotalcit. Granule de hidrotalcit, astfel obținute, se mojarează până la obținerea unor dimensiuni ale particulelor de 150...200nm sub formă de pulbere fină care se pot păstra în recipiente închise și uscate, până la utilizarea acestora.



MF
23

Aceasta a fost caracterizată din punct de vedere al compozitiei de fază (prin difracție de raze X și fluorescentă de raze X cu dispersie după lungime de undă (WDXRF)), al distribuției dimensionale (prin difuzia împrăștiată a luminii (DLS)) precum și al microstructurii (microscopie optică și microscopie electronică de baleaj (SEM-EDS)). Pentru utilizare pulberea de hidrotalcit se dispersează în apă distilată într-o concentrație precisă stabilită, 0,25g pulbere/l apă distilată, și se supune ultrasonării sau agitării mecanice la temperatură de 20 ...40 °C pentru a evita aglomerarea particulelor și realizarea unei dispersii uniforme și omogene. Dispersia astfel obținută se aplică pe zidărie prin pensulare prin trei straturi succesive, după ce mai întâi peretele zidăriei a fost curățat de praf sau alte impurități.

Procedeul conform invenției înălțătură dezavantajele procedeelor menționate anterior prin aceea că materialul nou preparat CaMg-HT este conceput pentru a obține proprietățile structurale și caracteristice ale hidrotalcitului dublu, pentru îmbunătățirea compatibilității acestui material utilizat drept consolidant.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- este prezentat un material și o nouă metodă de preparare prin coprecipitatie a unui hidrotalcit dublu de calciu și magneziu, printr-un proces ușor de realizat și eficient
- preparare fără reactanți toxici
- condiții blânde de reacție
- se realizează un material cu o porozitate uniformă (pori diametru până la 200nm), necesar pentru acoperirea fisurilor și crăpăturilor din zidarie,
- aderență ridicată la peretele pe care se aplică
- prin aplicarea materialului, din invenția noastră, nu se modifică cromatica zidăriei
- prezintă o creștere a rezistenței la compresiune a stratului suport

Se dau în continuare exemple de realizare a invenției:

Exemplu 1

Intr-un vas se introduc 200 ml apă distilată peste care se adaugă în picatură, sub agitare continuă și la temperatură camerei, o soluție în care se află dizolvate 12.807g de CaCl_2 ; 23.42g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și 18.57g de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, concomitent cu adăugarea tot în picatură, sub agitare continuă și la temperatură camerei, a unei soluții



de NaOH 2M, ce are rol de agent de precipitare, menținând pH-ul cât mai aproape de 10 pe durata procesului. Rezultă o dispersie de particule solide (hidrotalcit) în apa. Dispersia astfel obținută se transferă într-un balon cu fund plat cu instalație de reflux și se agită continuu la temperatura de 80 °C, timp de 16 h, urmat de răcire la temperatură camerei și filtrare la vid. Precipitatul rezultat după filtrare se spală cu apă distilată până se obține pH neutru și se usucă la temperatura de 90 °C timp de 8 h rezultând granule de hidrotalcit $Mg_{0.375}Ca_{0.375}Al_{0.25}(OH)_{2.25}$. Granulele de hidrotalcit, astfel obținute, se mojarează până la obținerea unor dimensiuni ale particulelor de 150...200nm sub formă de pulbere fină. 0,25 g / l din hidrotalcitul de calciu și magneziu au fost disperse în apă și soluțiile au fost ultrasonicate timp de 60 de minute la 40 °C și aplicate prin pensulare de 3 ori pe fiecare față a probei.

Exemplul 2

Intr-un vas se introduc 200 ml apă distilată peste care se adaugă în picatură, sub agitare continuă și la temperatură camerei, o soluție în care se află dizolvate 13.15g de $CaCl_2$; 23.02g de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ și 18,63g de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, concomitent cu adăugarea tot în picatură, sub agitare continuă și la temperatură camerei, a unei soluții de NaOH 2M, ce are rol de agent de precipitare, menținând pH-ul cât mai aproape de 10 pe durata procesului. Rezultă o dispersie de particule solide (hidrotalcit) în apa. Dispersia astfel obținută se transferă într-un balon cu fund plat cu instalație de reflux și se agită continuu la temperatura de 78 °C, timp de 16 h, urmat de răcire la temperatură camerei și filtrare la vid. Precipitatul rezultat după filtrare se spală cu apă distilată până se obține pH neutru și se usucă la temperatura de 90 °C timp de 8 h rezultând granule de hidrotalcit $Mg_{0.375}Ca_{0.375}Al_{0.25}(OH)_{2.25}$. Granulele de hidrotalcit, astfel obținute, se mojarează până la obținerea unor dimensiuni ale particulelor de 150...200nm sub formă de pulbere fină. 0,25 g / l din hidrotalcitul de calciu și magneziu au fost disperse în apă și soluțiile au fost ultrasonicate timp de 60 de minute la 40 °C și aplicate prin pensulare de 3 ori pe fiecare față a probei.

Exemplul nr 3

Intr-un vas se introduc 200 ml apă distilată peste care se adaugă în picatură, sub agitare continuă și la temperatură camerei, o soluție în care se află dizolvate 1,54 de $CaCl_2$; 25.08g de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ și 19,38g de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, concomitent cu adăugarea tot în picatură, sub agitare continuă și la temperatură camerei, a unei soluții de NaOH 2M,



Nobh

ce are rol de agent de precipitare, menținând pH-ul cât mai aproape de 10 pe durata procesului. Rezultă o dispersie de particule solide (hidrotalcit) în apa. Dispersia astfel obținută se transferă într-un balon cu fund plat cu instalație de reflux și se agită continuu la temperatura de 75 °C, timp de 16 h, urmat de răcire la temperatură camerei și filtrare la vid, apoi se continua conform celor prezentate în exemplul 1.

Aplicațiile au fost efectuate în condiții controlate (50% RH, T = 20 ° C, viteză<0,1 m / s) pe probele precurățate cu o perie moale. Curățarea mecanică nu este recomandată din cauza friabilității mortarelor.

Testul de peeling -consolidare - a fost aplicat pentru a evalua coeziunea pe probele de suprafață, după metoda Drdácký (Drdácký, M.; Lesák, J.; Niedoba, K.; Valach, J. *Peeling tests for assessing the cohesion and consolidation characteristics of mortar and render surfaces. Mater. Struct.* 2015, 48, 1947–1963), folosind bandă Scotch Crystal (3M) cu 10 repetări pe aceeași locație. După aproximativ 90 s de aplicare cu presiune constantă (2 kgf / cm²), banda a fost îndepărtată ținând capătul liber și trăgându-l în mod constant (nu sacadat) la o rată de aproximativ 10 mm/s și la un unghi de 90 °. Procentul de consolidare (% C) a fost calculat conform ecuației (1):

$$\% C = (TRM_{untreated} - TRM_{treated})/TRM_{untreated} * 100 \quad (1)$$

unde $TRM_{ntratat}$ este cantitatea totală de material îndepărtat prin decojire în proba ntratată, g și TRM_{tratat} este cantitatea totală de material îndepărtat în proba tratată.

Prin aplicarea testului de peeling, s-a constatat ca hidrotalcitul dublu de calciu și magneziu are cea mai mică rata de detașare de pe suprafața testată (3%).

Explicația constă în compatibilitatea hidrotalcitilor pe bază de calciu cu calcitul din compoziția suprafetei testate.

Prezenta invenție a rezultat și a fost susținută finanțat prin proiectul de cercetare al Ministerului Cercetării și Inovării, actualul Minister al Educație și Cercetării, CCCDI - UEFISCDI, nr. PN-III-P1-1.2-PCCDI-2017-0476/ 51PCCDI / 2018 - PNCDI III., și din Programul sectorial, prin proiectul 5PS / 2018



X
20

MATERIAL PE BAZA DE HIDROTALCIT DUBLU CU ADERENȚĂ RIDICATĂ PENTRU CONSOLIDAREA SUPRAFEȚELOR OBIECTIVELOR DE PATRIMONIU

Revendicări

- 1 Material pe baza de hidrotalcit dublu cu aderență ridicată pentru consolidarea suprafețelor obiectivelor de patrimoniu, de zidărie caracterizat prin aceea că este format din săruri în procente masice raportate la cantitatea totală a sărurilor de: CaCl_2 22...25%, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 41...44%, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 32...37%, cu dimensiunea particulelor de până la 200 nm.
- 2 Procedeu de obținerea a materialului pe baza de hidrotalcit dublu cu aderență ridicată pentru consolidarea suprafețelor obiectivelor de patrimoniu, de zidărie, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că se prepară prin metoda coprecipitării din CaCl_2 , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, la suprasaturare scazută și pH constant, în procent masic de: 22...25%, CaCl_2 , 41...44%, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 32...37% $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, raportat la cantitatea sărurilor, se dizolvă în apă distilată obținându-se o soluție de săruri care se adaugă în picătură împreună cu agentul de precipitare, reprezentat de soluția NaOH 2M, în vasul de precipitare sub agitare continuă la temperatura camerei, urmărindu-se ca pH-ul să fie menținut cât mai apropiat de 10, rezultând o dispersie de particule solide (hidrotalcit) în apă care se transferă într-un balon cu fund plat cu instalație de reflux și cu agitare continuă la temperatura de 75-80 °C timp de 16 h, urmat de răcire la temperatura camerei și filtrare la vid, apoi precipitatul rezultat se spală cu apă distilată până ce se obține pH neutru urmat, de uscare la temperatura de 90 °C timp de 8 h rezultând granule de hidrotalcit care se mojarează până la obținerea unor dimensiuni ale particulelor de 150...200nm sub formă de pulbere fină.
3. Procedeu de utilizare a materialului pe baza de hidrotalcit dublu, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că pulberea de hidrotalcit dublu cu dimensiuni ale particulelor de 150...200nm se dispersează în apă distilată în raport de 0,25g pulbere/l apă distilată, se supune ultrasonării sau agitării mecanice la temperatura de 20 °C pentru realizarea unei dispersii uniforme și omogene și pentru a evita aglomerarea particulelor, apoi se aplică prin pensulare sau șpreiere 3 straturi succesive pe suprafața pregătită în prealabil.

