

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00656

(22) Data de depozit: 19/10/2022

(41) Data publicării cererii:
30/05/2024 BOPI nr. 5/2024

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
METALE NEFEROASE ȘI RARE - IMNR,
BD.BIRUIȚEI NR.102, PANTELIMON, IF,
RO;
• CEPROCIM S.A., BD.PRECIZIEI NR.6,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• MOCIOIU ANA MARIA,
STR. DRUMUL CREȚEȘTILOR NR. 3B,
SC. 1, ET. 1, AP. 5, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;

• TUDOR IOAN ALBERT,
ȘOS. COLENTINA, NR.53, BL.59, SC.D,
ET.10, AP.158, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO;
• PITICESCU ROXANA MIOARA,
ȘOS.NICOLAE TITULESCU NR.155, BL.21,
SC.C, ET.2, AP.90, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
• MOHANU ILEANA,
STR.ROMANCIERILOR NR.2, BL.C 4, SC.A,
ET.1, AP.8, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO;
• PETRE IONELA, BD.GHENCEA NR.30,
BL.C 76, SC.3, ET.4, AP.92, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• MOANȚĂ ADRIANA, STR.BÎRNOVA NR.5,
BL.M 117, SC.1, AP.3, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) MORTARE DE CIMENT CU PULBERI NANOSTRUCTURATE
DE OXID DE ZINC/OXID DE TITAN CU PROPRIETĂȚI
ANTIBACTERIENE ȘI DE AUTOCURĂȚARE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui mortar de ciment aditivat cu pulberi nanostructurate pe bază de oxid de zinc/oxid de titan cu proprietăți de autocurățare și antibacteriene care poate fi utilizat la interiorul unor clădiri publice precum școli, spitale, instituții publice cu rol de inhibare a dezvoltării bacteriilor și a mușgaiurilor. Procedeul de obținere a mortarului conform invenției are următoarele etape:

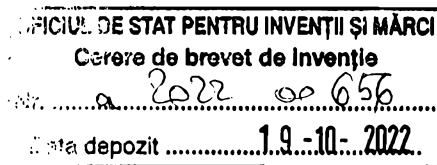
a) obținerea pulberii de oxid de zinc/oxid de titan prin sinteză hidrotermală la o presiune cuprinsă între 100...120 atm., la o temperatură de 200°C, timp de 2 h, utilizându-se ca precursori de reacție soluții apoase de azotat de zinc hexahidratat $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ și oxiclaură de titan TiO_2Cl_2 , care se precipită cu soluție de amoniac NH_3 25%, până la un pH = 9, cantitățile de

precursori calculându-se în funcție de raportul $ZnO : TiO_2$ final dorit care poate fi 95 : 5, 90 : 10 sau 85 : 15, precum și funcție de cantitatea de pulbere pe care dorim să o obținem în urma sintezei, respectiv 40 g. sau 50 g.,

b) obținerea mortarului de ciment cu pulbere nanostructurată de oxid de zinc/oxid de titan se face prin amestecarea cimentului CEM I cu nisip și superplastifiant (CONPAC 149 raportat la 100 g ciment) și pulbere nanomaterial în raport procentual de masă de 25 : 75 : 0,05 : 5 (sau 10), cantitatea de pulbere de nanomaterial fiind raportată la masa de ciment.

Revendicări: 1
Figuri: 2





9

MORTARE DE CIMENT CU PULBERI NANOSTRUCTURATE DE OXID DE ZINC/OXID DE TITAN CU PROPRIETATI ANTIBACTERIENE ȘI DE AUTO CURĂȚARE

Invenția se referă la realizarea unor mortare de ciment aditivate cu pulberi nanostructurate pe bază de oxid de zinc/oxid de titan în proporție de la 5 până la 15 % (raportat la masa de ciment), cu proprietăți de auto-curățare și antibacteriene.

În prezent la nivel internațional se studiază diferite metode și procese prin care să poată fi obținute materiale multifuncționale, cu proprietăți de auto-curățare, antibacteriene, antifungice etc., cu aplicații construcții astfel încât să se realizeze cladiri care să ofere un mediu cât mai curat.

Un brevet din China descrie o metodă de realizare a acoperirii unui perete cu proprietăți de autocurățare și anti-bacteriene. Metoda include următoarele etape realizarea unui strat de bază, aplicarea vopselei de bază, chit, realizarea unui strat inferior, realizarea unui strat mijlociu și realizarea unui strat exterior. Vopseaua stratului exterior cuprinde 40-50 părți emulsie de rășină acrilică, 5-7 părți dioxid de titan, 5-7 părți litopon, 7-10 părți pudră de talc, 2-4 părți dioxid de nanosiliciu, 2-4 părți de titană nanometrică, 1-2 părți de nano-oxid de zinc, 0,1-1 parte de sare de zinc a acidului stearic, 0,1-0,3 părți de acid citric, 0,05-0,15 părți de oxid de reniu și 30-70 părți de apă. Peretele construit prin această metoda are anumite funcții de sterilizare, anti-bacterie și de auto-curățare, reduce eficient înmulțirea bacteriilor, virusilor și altele asemenea, reduce probabilitatea de răspândire a bacteriilor patogene, are anumite funcții anti-fouling și auto-curățare și are un ciclu lung de curățare. [CN104018632A]

O altă echipă de cercetători au patentat un compozit de ciment conceput special pentru a avea abilități de auto-curățare, menținând în același timp comportamentul unic de întărire la deformare. Compozitul de ciment cuprinde un ciment hidraulic, o multitudine de fibre, în special fibre de alcool polivinilic în care raportul dintre multitudinea de fibre la cimentul hidraulic este într-un interval de la 1 la 3% în volum; un agent de auto-curățare, în special dioxid de titan (TiO₂) nanoparticule, în care raportul în greutate dintre agentul de auto-curățare și cimentul hidraulic este într-un interval de la 0,01 la 1 [US10882790B2].

Un material de construcție ecologic, economisitor de energie, și o metodă de preparare a acestuia, au fost descrise într-un brevet. Materialul folosit pentru perete cuprinde în principal ciment Portland alb, pulbere de oxid de calciu, formiat de calciu, merlan grosier, carbonat de calciu ușor, diatomit natural, alaun de potasiu, amidon, bentonită, carclazit, pulbere de latex, pulbere de siliciu, eter hidroxipropil metilic de celuloză, fibre vegetale naturale, fibre scurte, oxid de zinc cu activitate ridicată, dioxid de titan, un agent anti-mucegai, un ameliorator, un agent antibacterian anorganic, un aditiv pentru mortar amestecat uscat și sulfonat de lignină, materialul de construcție ecologic, economisitor de energie [CN107459306A].

O altă invenția descrie realizarea unui mortar decorativ cu proprietăți de autocurățare modificat fotocatalitic și o metodă de preparare a acestuia. Conform mortarului decorativ cu autocurățare



8

modificat fotocatalitic, nisipul de cuarț modificat cu hidrogel este folosit ca materie primă principală pentru prima dată. Metoda de preparare cuprinde următoarele etape: încărcarea nano-argintului pe suprafața nano-celulozei; apoi, amestecarea cu nano dioxid de siliciu; efectuarea formării peliculei de acoperire cu tetraoxid de titan și oxidarea puternică și reticulare cu un agent de cuplare, astfel încât un material hidrogel care are o capacitate de descompunere extrem de mare și conține nano-argint, nano-celuloză și nano-dioxid de siliciu este încorporat în suprafața nisipului de cuarț [CN110590264A]

O compoziție de acoperire care cuprinde cel puțin un compus pe baza de calciu selectat din grupul var, gips, fosfat de calciu și silicat de calciu, o rășină solubilă în apă sau dispersabilă în apă (de tipul (met) ester al acidului acrilic, (met) acrilonitril, monomer vinilic care conține legătură amidă, stiren sau derivat de stiren, monomer vinilic care conține grupare carboxil, halogenură de vinil, ester vinilic), un oxid anorganic cu activitate fotocatalitică și apă și opțional un pigment anorganic, cum ar fi ca oxid de titan și oxid de zinc. Compoziția de acoperire este capabilă să formeze o peliculă de acoperire care are funcție fotocatalitică, cum ar fi proprietatea de deodorizare, activitate antibacteriană și acțiune de limpezire a aerului, precum și acțiune de auto-clarificare și, astfel, poate menține aspectul bun pentru o perioadă lungă de timp. [WO0204569A1]

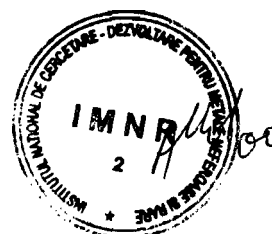
În clădirile publice precum școli, spitale, primării, etc., unde intră un număr mare de persoane în fiecare zi, iar posibilitatea realizării unei curățenii generale este o dată pe an sau la doi ani, găsirea unor soluții pentru a menține aceste spații cât mai mult timp curate și fără a permite dezvoltarea de bacterii, a determinat dezvoltarea unor materiale noi utilizate în construcții și renovări, cu proprietăți de auto-curățare și care să inhibe și să nu permită bacteriilor și mușcăturilor să se dezvolte sub stratul de var sau de vopsea.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția se referă la obținerea unor mortare de ciment cu adaos de pulberi nanostructurate pe bază de oxid de zinc/oxid de titan, cu proprietăți de auto-curățare și antibacteriene care să fi utilizate la interiorul unor clădiri publice precum școli, spitale, instituții publice, astfel încât să poată fi menținut cat mai mult timp un mediu curat și sănatos.

Procedeu utilizat în obținerea mortarelor de ciment cu particule nanostructurate de oxid de zinc/oxid de titan prezintă mai multe avantaje.

Sinteză hidrotermală include diferite tehnici de cristalizare a substanțelor din soluții apoase la temperaturi înalte la presiuni mari de vapori. Termenul de hidrotermal se referă în mod uzual la orice reacție eterogenă care are loc în mediu apos la presiuni și temperaturi mari (mai mult de 100°C și mai mult de 10 atm) prin care se dizolvă și recrystalizează materialele care sunt insolubile în condiții obișnuite.

Avantajele procesului de sinteză hidrotermală prin care a fost obținută pulberea nanostructurată pe bază de oxid de zinc/oxid de titan în comparație cu alte metode de sinteză constau în posibilitatea de a obține materiale nanostructurate complexe și cristaline într-o singură etapă, în mediu de reacție apos fără folosirea solvenților toxici, cu randamente ridicate de reacție, cu consum minim de materii prime, lucrând în condiții de siguranță fără emisii de reactivi în mediul înconjurător, deoarece autoclavele se închid ermetic.



4

De asemenea, sinteza hidrotermală permite controlul morfologiei și structurii materialului nanostructurat obținut.

Mortarul de ciment este un mortar de tencuială pe bază de ciment a cărui rezistență la compresiune îl încadrează în una din clasele de mortar de tencuială CS III sau CS II, conform SR EN 998-1 (Specificație a mortarelor pentru zidărie. Partea 1: Mortare pentru tencuire și gletuire). Cimentul a fost de tip CEM I, obținut prin măcinarea concomitentă a clincherului cu 3% întârziator de priză (gips), până la o finețe exprimată ca suprafață specifică Blaine de aprox. 3500 cm²/g.

Conform invenției, mortarul de ciment cu adaos de materiale nanostructurate pe baza de oxid de zinc /oxid de titan are proprietăți de autocurățare și antibacteriene. Testele de autocurățare au fost realizate prin pulverizarea pe suprafața probelor de mortar de ciment cu adaos de oxizi metalici, a unor soluții de Rhodamină B cu concentrația de 2 g/l și respectiv Albastru de metilen cu concentrația de 2,5 g/l.

Probele au fost expuse la lumina UV a unei lămpi UV de 300 W, cu următoarele caracteristici: curent lampă 1.3 A, putere nominală 300.00 W, date fotometrice: puterea radiației în domeniul lungimilor de undă 315...400 nm (UVA) este de 13.6 W, puterea radiației în domeniul lungimilor de undă 280...315 nm (UVB) este de 3.0 W.

Toate probele pătate cu cei doi coloranți au fost plasate sub lampa UV într-o incintă închisă în care nu a pătruns lumina din exterior, timp de 24 h. În figurile de mai jos sunt prezentate probele înainte și după expunerea la lumina UV.

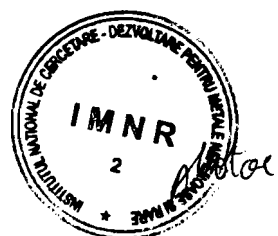
*Prin aplicarea invenției, se înlătură dezavantajul materialelor realizate și utilizate anterior prin aceea că în mortarul de ciment inițial se adaugă un singur aditiv în procent de 5% sau 10 % de pulbere nanostructurată de oxid de zinc/oxid de titan pentru a avea proprietăți de autocurățare și antibacteriene pentru *Escherichia coli* ATCC 25922 și *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 și de inhibare a creșterii bacteriene pentru *Salmonella enterica* ATCC 14028. Procesul de obținere a acestui mortar de ciment cu adaos de materiale nanostructurate pe baza de oxid de zinc /oxid de titan între 5 și 15 % utilizează doar materialelor obișnuite- nisip, gips, clincher, folosite în mod uzual în fabricarea mortarelor, ceea ce face ca procesul de obținere să rămână aproximativ același, fără a fi necesar introducerea de noi echipamente în fluxul de producție.*

Figurile atașate reprezintă:

- Figura 1 Proba de mortar de ciment cu 10% pulbere de oxid de zinc/oxid de titan ;
- Figura 2 Evidențierea sensibilității unor tulpini de bacterii la acțiunea unor probe de mortar de ciment cu adaos de pulbere nanostructurată 5% (MZT5) și respectiv 10% (MZT10), pe mediu TSA: a) *Escherichia coli* ATCC 25922 (E.coli); b) *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 (S. aureus) c) *Salmonella enterica* ATCC 14028 (S. enterica)



Se prezintă, în continuare, un exemplu nelimitative de realizare a invenției, fără ca acestea să limiteze utilizarea acestui procedeu în domeniul tehnic propus.



5

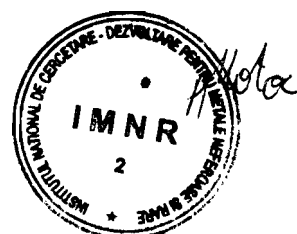
Exemplul 1

Pulberea de oxid de zinc/oxid de titan s-a obținut prin sinteză hidrotermală la o presiune de aproximativ 100-120 atm, temperatură de 200 °C, timp de 2 h. Se utilizează ca precursori de reacție soluții apoase de azotatul de zinc hexahidratat $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ și oxiclорură de titanil TiO_2Cl_2 , care se precipită cu soluție de amoniac NH_3 25%, până la un pH aproximativ 9. Cantitățile de precursori se calculează funcție de raportul $\text{ZnO} : \text{TiO}_2$ final dorit 95: 5, 90:10 sau 85:15, precum și funcție de cantitatea de pulbere pe care dorim să o obținem în urma sintezei 40 g sau 50 g.

Mortarul de ciment cu pulbere nanostructurată de oxid de zinc/oxid de titan se obține prin amestecarea cimentului CEM I cu nisip și superplastifiant (CONPAC 149 raportat la 100 g ciment) și pulbere nanomaterial în raport procentual de masă de 25:75:0,05:5 (sau 10). Cantitatea de pulbere de nanomaterial a fost raportată la masa de ciment.

Proprietăți fizico-mecanice ale mortarului

Caracteristica	Mortar cu	
	5% ZnO/TiO_2	10% ZnO/TiO_2
Densitate aparentă (g/cm^3)	1,87	1,85
Absorbție de apă (%)	7,13	7,56
Rezistența la încovoire (MPa)	2,0	0,9
Rezistența la compresiune (MPa)	6,0	2,3
Clasa de mortar	CS III	CS II



4

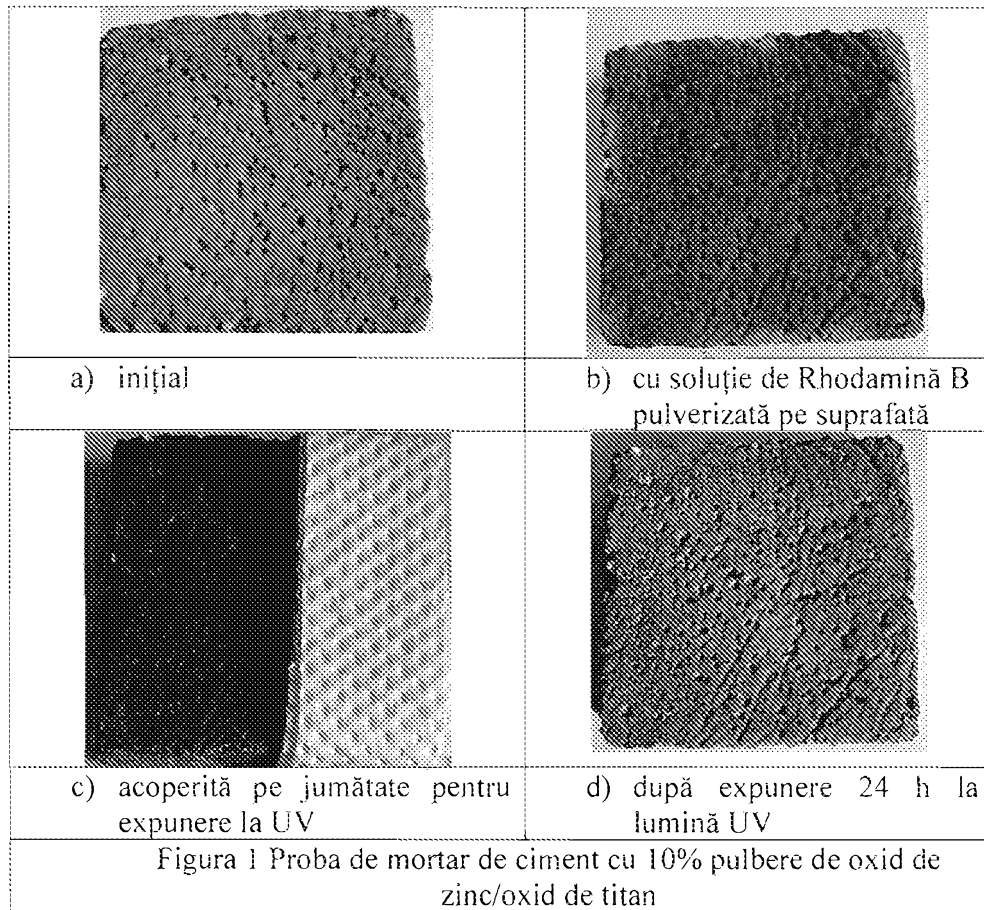
Revendicari

1. Mortar de ciment cu proprietăți de autocurățare și antibacteriene obținute prin adaos de pulbere nanostructurată pe bază de oxid de zinc /oxid de titan, caracterizată prin aceea că pulberea a fost obținută prin sinteză hidrotermală la presiunea de 100 atm, temperatura de 200°C, timp de două ore, oxidul de titan reprezentând 10 % din masa pulberii.



3

Figuri



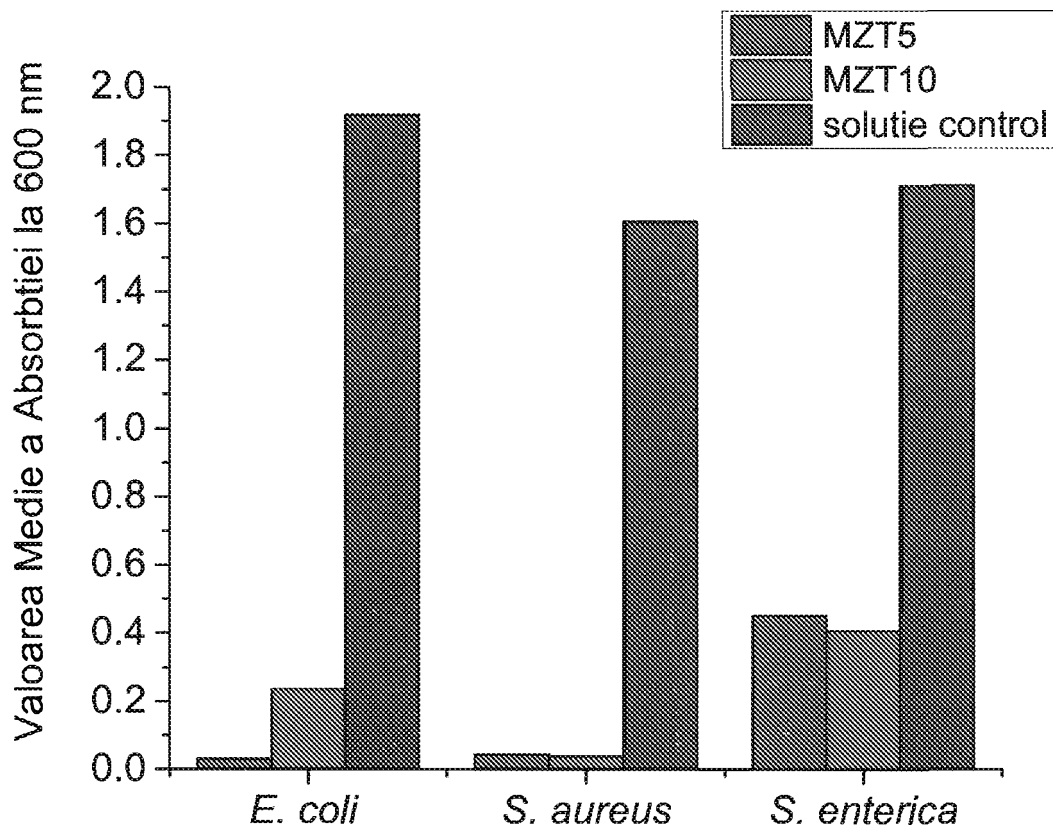


Figura 2 Evidențierea sensibilității unor tulpini de bacterii la acțiunea unor probe de mortar de ciment cu adaos de pulbere nanostructurată 5% (MZT5) și respectiv 10% (MZT10), pe mediu TSA: a) *Escherichia coli* ATCC 25922 (*E.coli*); b) *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 (*S. aureus*) c) *Salmonella enterica* ATCC 14028 (*S. enterica*)

