

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 415 174**

51 Int. Cl.:

C04B 28/10 (2006.01)

C12N 11/14 (2006.01)

C04B 20/10 (2006.01)

C04B 18/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.01.2009** **E 09704103 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2013** **EP 2247551**

54 Título: **Agente de reparación en materiales y estructuras a base de cemento, y procedimiento para su preparación**

30 Prioridad:

23.01.2008 EP 08100833

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

24.07.2013

73 Titular/es:

TECHNISCHE UNIVERSITEIT DELFT (100.0%)
Stevinweg 1
2628 CN Delft, NL

72 Inventor/es:

JONKERS, HENDRIK MARIUS

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Luis Alfonso

ES 2 415 174 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Agente de reparación en materiales y estructuras a base de cemento, y procedimiento para su preparación

- 5 La presente invención se refiere a un agente de reparación en materiales y estructuras a base de cemento, así como a un procedimiento para su preparación.

Técnica anterior

- 10 Un material árido poroso (arcilla expandida o cenizas volantes sinterizadas) cargado con compuestos bioquímicos (bacterias y/o compuestos orgánicos) puede mejorar la durabilidad de las estructuras a base de cemento cuando se incorporan en la matriz del material. Los materiales porosos tales como diferentes tipos de arcillas expandidas (de marcas tales como, por ejemplo, Liapor, Argex) y cenizas volantes (cenizas de carbón pulverizado sinterizadas) (por ejemplo, Lytag) se aplican de forma habitual como material de árido en materiales a base de cemento,
- 15 específicamente para la producción de hormigón ligero. Hasta la fecha, sin embargo, no se ha propuesto o no se ha aplicado todavía la capacidad potencial de almacenamiento de estos materiales porosos para agentes de reparación o cierre de grietas, tales como compuestos químicos o bacterias.

- 20 En los últimos años, la aplicación de bacterias para la mejora y/o reparación de los materiales a base de cemento y, en particular, de hormigón, se ha investigado en varios estudios [Bang y otros 2001; Ramachandran y otros 2001; DeMuynck y otros 2005 y 2007; Jonkers y Schlangen 2007a + b; Jonkers 2007]. En algunos de estos estudios, las bacterias o enzimas derivadas se aplican externamente, es decir, como un sistema de tratamiento de superficie, para bloquear, sellar, o reparar fisuras en el hormigón a través de la formación de biominerales metabólica o enzimática. En muy pocos de los estudios dados a conocer, las bacterias fueron realmente incorporadas en la matriz
- 25 del hormigón (por ejemplo, mediante la mezcla con la pasta de cemento aún fluida), para investigar su potencial de mejora autónoma de las características del hormigón, por ejemplo, para actuar como agente de autoreparación inmovilizado en el hormigón [Jonkers y Schlangen 2007a + b; Jonkers 2007].

- 30 Las principales desventajas de la adición directa de bacterias o sus esporas a la pasta de cemento es que este procedimiento puede disminuir fuertemente su viabilidad [Jonkers y Schlangen 2007b]. El motivo del tiempo de vida limitado de las bacterias simplemente inmovilizadas en hormigón es muy probablemente una combinación de la elevada alcalinidad de la matriz del hormigón ($\text{pH} > 12$) y la reducción continua del diámetro de poro de la matriz ($< 1 \mu\text{m}$) durante la hidratación continua del cemento.

- 35 El objetivo de la presente invención es dar a conocer un agente de reparación en materiales y estructuras a base de cemento, en el que las desventajas mencionadas anteriormente son eliminadas.

- La presente invención ha logrado este objetivo proporcionando un agente de reparación en materiales y estructuras a base de cemento en el que dicho agente de reparación comprende partículas porosas cargadas con compuestos orgánicos y/o bacterias, según la reivindicación 4, un proceso para la preparación de las mismas según la
- 40 reivindicación 1 y un hormigón que comprende dicho agente, según la reivindicación 13.

- Por lo general, las partículas porosas comprenden arcilla expandida o cenizas volantes sinterizadas y se pueden presentar en forma de partículas esféricas intactas, rotas o trituradas derivadas de las esferas intactas.
- 45

La densidad específica de dichas partículas porosas está entre $0,4$ y $2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Además, el poro superficial tiene una anchura de $1,0$ a $100 \mu\text{m}$, y preferentemente entre $1,0$ y $15 \mu\text{m}$.

- 50 Según la presente invención, es ventajoso cuando el tamaño de las partículas cargadas sólo con bacterias tiene un tamaño de partículas con un diámetro $\geq 0,02 \text{ mm}$, preferentemente de $0,02$ a 8 mm . Por lo general, el tamaño de partículas de las partículas cargadas sólo con bacterias es de $0,05 \text{ mm}$.

- Por lo general, las esporas o especies bacterianas, según la presente invención pertenecen a los géneros *Bacillus* y *Sporosarcina*, si bien preferentemente se utiliza como bacteria *Bacillus pseudofirmus*.
- 55

Por una parte, las bacterias que pertenecen al género *Sporosarcina* son bacterias ureolíticas, tales como *Sporosarcina pasteurii*.

- 60 Por otra parte, el compuesto orgánico es un compuesto químico precursor de biomineral, preferentemente formiato cálcico, acetato cálcico, u otra sal cálcica de ácido carboxílico.

Por último, pero no menos importante, es ventajoso que el poro de la superficie de la partícula tenga una anchura de $0,01$ - $1 \mu\text{m}$ para las partículas cargadas con compuesto precursor de biomineral.

65

De acuerdo con la presente invención, se ha encontrado que, sorprendentemente, cuando se protegen las bacterias o sus esporas por inmovilización dentro de arcilla expandida o partículas de ceniza volante sinterizadas antes de la adición a la pasta de cemento, puede dar como resultado la preservación casi total, o una disminución significativa de la reducción de la viabilidad y, de este modo, un potencial a largo plazo como agente de reparación o cierre de fisuras de hormigón y otros materiales a base de cemento.

Además de con bacterias, las partículas porosas de arcilla expandida o de cenizas volantes expandidas se pueden cargar además con un compuesto orgánico precursor de biomineral adecuado para aumentar el potencial de reparación o cierre de fisuras de estas partículas en el hormigón y otros materiales a base de cemento.

Con el fin de obtener un resultado favorable, las características de las partículas porosas, tales como la densidad específica, el tamaño, el tamaño superficial del poro y la densidad aplicada en los materiales a base de cemento son las siguientes.

Por lo general, las partículas de arcilla expandida o de cenizas volantes sinterizadas pueden ser esferas intactas.

Además, las dimensiones de la anchura de los poros superficiales son importantes, ya que estos deben ser lo suficientemente grandes como para permitir que las bacterias entren.

La elección del tamaño de partícula aplicado, la anchura de los poros de superficie y la densidad aplicada en el material a base de cemento depende principalmente de la funcionalidad prevista de la partícula cargada. Una partícula puede ser pequeña cuando solamente está cargada con bacterias (por ejemplo, catalizadores para la producción de biomineral), pero tiene que ser bastante grande cuando se carga además con el compuesto químico precursor de biomineral necesario para la reparación de los materiales a base de cemento. La primera opción es factible cuando el compuesto precursor de biomineral se aplica externamente, es decir, se proporcionará a las bacterias a través de intrusión a través de las fisuras en el material. En este caso, las partículas cargadas solamente con bacterias pueden ser pequeñas y la distribución y densidad de las partículas aplicadas debe ser de manera que sea significativa la probabilidad de que una microfisura recién formada en el material a base de cemento se encuentre con una partícula porosa cargada con bacterias, incrustada en la matriz. Para esta aplicación, la anchura de los poros superficiales de las partículas porosas no debe ser demasiado grande, es decir, para impedir la fuga sustancial de las bacterias previamente introducidas antes del fraguado de la pasta de cemento. Por lo tanto, la anchura del poro superficial debe estar entre 1,0 y 100 μm o, más idealmente, entre 1,0 y 15 μm . El tamaño de las partículas cargadas sólo con bacterias debe ser lo suficientemente grande como para acomodar y proteger un número importante de bacterias o esporas bacterianas, es decir, un tamaño de partículas con un diámetro de, como mínimo, 0,02 mm. La probabilidad de que una fisura recién formada con una anchura de fisura de 0,1 mm y una longitud de 2 mm se encuentre con una partícula cargada con bacterias de 0,05 mm de diámetro está próxima a uno cuando las partículas están distribuidas homogéneamente por el material. La relación volumétrica de las partículas de 0,05 mm de tamaño al material a base de cemento sería entonces del orden de 1:240. Sin embargo, los tamaños de partícula también pueden ser más grandes, es decir, en el intervalo de 0,02 a 8 mm. Además, cuando las partículas porosas deben funcionar además como un depósito para los compuestos químicos precursores de biominerales, los tamaños deben ser sustancialmente mayores que 0,02 mm, dado que el potencial de reparación o cierre de fisuras volumétrico de tales productos químicos está directamente relacionado con su propio volumen. El potencial de reparación o relleno de la fisura se limita a la cantidad de agente de reparación cargado en las partículas porosas, es decir, cuanto mayor es el volumen de la fisura a reparar, mayor debe ser el volumen de depósito de las partículas porosas. Téngase en cuenta que se necesita menos volumen cuando la reacción de conversión del compuesto precursor a biomineral producido es una reacción expansiva. Además, el taponamiento parcial de la fisura mediante biomineral puede dar lugar ya a una reducción sustancial, reparando de este modo, la permeabilidad de la fisura. Por lo tanto, las partículas no deben ser demasiado pequeñas dado que esto limitaría su potencial de reparación o cierre de fisuras. Sin embargo, su tamaño no se debe ser tampoco demasiado grande, ya que la distribución y la cantidad de las partículas deben ser tales que la resistencia a la compresión y la funcionalidad relacionada del material a base de cemento no se vea afectada negativamente en gran medida. La anchura del poro superficial de partícula de las partículas cargadas con compuestos químicos precursores de biominerales debe ser similar al de las partículas cargadas con bacterias cuando ambos se cargan simultáneamente. Sin embargo, la anchura de poro superficial de las partículas puede ser sustancialmente menor, es decir, en el intervalo de 0,01 a 1 μm , cuando el compuesto químico precursor de biomineral adecuado se carga en las partículas porosas sin bacterias adicionales. De este modo, para la aplicación última como material de reparación o cierre de fisuras, se pueden aplicar de forma simultánea dos tipos diferentes de partículas porosas, es decir, unas cargadas con bacterias o sus esporas, y las otras con un compuesto químico precursor de biomineral adecuado.

Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de los agentes de reparación, tal como el que se ha descrito anteriormente.

Por consiguiente, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación del agente de reparación, según la reivindicación 1.

El procedimiento anterior es adecuado para cargar las partículas porosas con la suspensión que contiene bacterias o esporas bacterianas o la solución del compuesto químico precursor de biomineral. Debe tenerse en cuenta que cuando posteriormente se elimina el vacío parcial, la suspensión o solución se introduce de manera eficiente en las partículas porosas.

De acuerdo con el presente procedimiento, se pueden mantener viables durante varios años especialmente las esporas bacterianas de las especies relacionadas con los géneros *Bacillus* y *Sporosarcina*. Además, las esporas bacterianas de las especies de estos géneros seguirán siendo viables durante meses hasta varios años cuando se incorporan en materiales a base de cemento, tales como hormigón, cuando se inmovilizan dentro de las partículas porosas antes de la mezcla con la pasta de cemento fresca (no fraguada).

Se destaca que para un potencial de reparación a largo plazo (varios años), el número de esporas bacterianas de partículas porosas inmovilizadas debe estar en el intervalo de 10^4 a 10^9 esporas por cm^3 de hormigón.

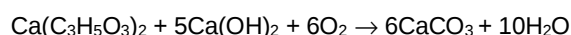
A partir de este punto de la memoria descriptiva, la presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, que en ningún caso constituyen limitación.

Ejemplo 1: Aplicación de las partículas de arcilla expandida cargadas de esporas de *Bacillus pseudofirmus* y solución de lactato cálcico para disminuir la permeabilidad de hormigón fisurado.

Se recogieron por centrifugación (20 minutos a 10000G) las esporas producidas por un cultivo de *Bacillus pseudofirmus* DSM 8715 en su última fase de crecimiento exponencial. El sedimento obtenido, que contenía las células y esporas, se lava una vez por resuspensión del sedimento en agua corriente seguido de una etapa de centrifugación adicional. El sedimento lavado se vuelve a suspender posteriormente en una alícuota de agua corriente para obtener una suspensión con una densidad de $3 \cdot 10^{10}$ esporas- ml^{-1} . Un lote de las partículas trituradas de arcilla expandida (por ejemplo, Liapor, Liapor GmbH & Co. KG Hallendorf, Alemania) con un tamaño medio de partícula de 0,05 mm se seca durante la noche a una temperatura de aproximadamente 140°C seguido de enfriamiento a temperatura ambiente. Posteriormente, una cantidad de este lote se coloca bajo vacío parcial, después de lo que se añade 1 ml de una suspensión de esporas de $3 \cdot 10^{10}$ esporas ml^{-1} por 16,5 g de partículas sometidas a vacío, y posteriormente a esto se libera el vacío. Posteriormente, las partículas porosas con la suspensión de esporas introducida se secan a una temperatura de 30°C hasta que no se produce ninguna pérdida de peso adicional. Un segundo lote de esferas de arcilla expandida intactas (por ejemplo, Aquaclay, Ökotau Easy Green GmbH, Alemania) en el rango de tamaño de 4-8 mm se seca durante la noche a una temperatura de aproximadamente 140°C seguido de enfriamiento a temperatura ambiente. Una cantidad de este lote se coloca posteriormente bajo vacío parcial, después de lo cual se añade una solución de lactato cálcico 150 mM hasta que todas las partículas sometidas a vacío están sumergidas, después de lo cual se libera el vacío. Posteriormente, las esferas porosas intactas, con la solución de lactato cálcico introducida, se secan a una temperatura de 30°C hasta que no se produce ninguna pérdida de peso adicional. Las fracciones de áridos, cemento y agua se mezclan de acuerdo a las siguientes especificaciones.

Granulometría (mm)	Tipo	Densidad (g/cm^3)	Peso (g)	Volumen (cm^3)
4-8	Aquaclay + lactato Ca	1,1	687	624
2-4	Arena	2,7	1133	420
1-2	Arena	2,7	848	314
0,5-1	Arena	2,7	848	314
0,25-0,5	Arena	2,7	730	270
0,125-0,25	Arena	2,7	396	147
0,05	Liapor	1,3	17	13
+ Esporas <i>B. pseudofirmus</i>				
CEM I 32,5R OPC	Cemento	3,15	1170	371
Agua	Agua	1,0	585	585

En este tipo de hormigón, las esporas inmovilizadas en Liapor triturado de *B. pseudofirmus* se caracterizan por una viabilidad a largo plazo (meses o años). Las esporas que germinan, activadas por el agua que penetra por las fisuras recién formadas, pueden mediar en la producción de calcita mediante la conversión metabólica de lactato cálcico y portlandita de la matriz de hormigón de acuerdo con la siguiente reacción:



La calcita producida reduce la permeabilidad de hormigón mediante el sellado de las fisuras recién formadas.

Ejemplo comparativo 2: Aplicación de las partículas de arcilla expandida cargadas con esporas de *Sporosarcina pasteurii* como agente de reparación en el hormigón

5 En este ejemplo, las esporas de bacterias ureolíticas tales como *Sporosarcina pasteurii* DSM 33 inmovilizadas en partículas de arcilla expandida actúan como catalizador en la reparación de hormigón fisurado, mientras que la mezcla de compuesto precursor de calcita (una mezcla de urea, acetato cálcico y peptona) se aplica externamente. Las esporas producidas a partir de un cultivo de *Sporosarcina pasteurii* DSM 33 se inmovilizan en partículas trituradas de arcilla expandida (por ejemplo, Liapor) utilizando el procedimiento tal como se describe en el ejemplo 1. Las partículas de tamaño 0,05 mm que contienen esporas de *S. pasteurii* ($1,8 \cdot 10^9$ esporas/gramo de partículas) se añaden a la mezcla de hormigón en una proporción de 5,4 kg por 1 m³ de mezcla de hormigón. Las fisuras superficiales, en el hormigón fraguado y envejecido, pueden ser reparadas posteriormente por inmersión o pulverización de la superficie de hormigón con la mezcla de urea, acetato cálcico y peptona (10, 27 y 0,5 g/l de agua, respectivamente). El acetato y la peptona orgánicos de esta mezcla activarán (harán germinar) las esporas de *S. pasteurii* cuya actividad ureolítica dará como resultado posteriormente la hidrólisis de la urea. Los iones carbonato producidos por esta reacción precipitarán de forma espontánea con los iones calcio de la solución para producir una capa de calcita densa y relativamente impermeable dentro de las fisuras y en la superficie del hormigón. En lugar de aplicar la mezcla de compuesto precursor de calcita externamente, ésta también puede ser absorbida en partículas porosas de arcilla expandida que se añaden a la mezcla de hormigón, de forma análoga al procedimiento descrito en el ejemplo 1, con el fin de obtener un sistema autónomo de producción de calcita mediado por bacterias.

20 Cabe señalar que la presente invención no se limita a los ejemplos anteriores y que otras realizaciones dentro de la experiencia de los técnicos en la materia pertenecen también a la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un agente de reparación, para su utilización en materiales y estructuras a base de cemento, **caracterizado porque** un material árido poroso, tal como *arcilla expandida o cenizas volantes sinterizadas*, se carga con *esporas bacterianas* y un compuesto químico orgánico precursor de biomineral, seleccionado preferentemente entre formiato cálcico, acetato cálcico u otra sal cálcica de ácido carboxílico, poniendo en contacto dichas partículas porosas con la suspensión que contiene esporas bacterianas y una solución de dicho compuesto precursor en el que, en primer lugar, las partículas porosas se secan y se liberan de bacterias ambientales viables por el secado de la mismas durante toda la noche en una estufa a una temperatura de 120-200°C, preferentemente 140°C, seguido de enfriamiento a temperatura ambiente, sometiendo las partículas a un tratamiento de vacío, en el que mientras se mantiene a las partículas porosas bajo vacío, se suministra a las partículas la suspensión que contiene las esporas bacterianas y la solución del compuesto químico orgánico precursor de biomineral y las partículas están totalmente sumergidas, liberando el vacío parcial seguido de secado de dicha suspensión y las partículas con la solución introducida a temperatura ambiente y almacenando la misma a temperatura ambiente hasta su utilización posterior, o **caracterizado porque** dos tipos diferentes de partículas porosas, tales como *arcilla expandida o cenizas volantes sinterizadas*, se utilizan al mismo tiempo, unas se cargan con las esporas bacterianas y las otras con un compuesto químico orgánico precursor de biomineral, seleccionado preferentemente entre formiato cálcico, acetato cálcico u otra sal cálcica de ácido carboxílico, poniendo en contacto en un primer caso dichas partículas porosas con la suspensión que contiene las esporas bacterianas y en un segundo caso con una solución de dicho compuesto precursor, en el que en ambos casos, en primer lugar, las partículas porosas se secan y se liberan de las bacterias ambientales viables por secado de las mismas durante toda la noche en una estufa a una temperatura de 120-200°C, preferentemente a 140°C, seguido de enfriamiento hasta temperatura ambiente, sometiendo las partículas a un tratamiento de vacío, en el que mientras se mantiene a las partículas porosas bajo vacío,
 - i) se suministra al primer tipo de partículas la suspensión que contiene las esporas bacterianas y
 - ii) se suministra al segundo tipo de partículas la solución del compuesto precursor,
 en el que, en ambos casos, las partículas están completamente sumergidas, liberando el vacío parcial seguido de secado de dicha suspensión y las partículas con la solución introducida a temperatura ambiente y almacenando la misma a temperatura ambiente hasta su utilización posterior.
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, **caracterizado porque** dichas partículas de arcilla expandida se cargan con *Bacillus pseudofirmus*.
3. Procedimiento, según la reivindicación 1, **caracterizado porque** dichas partículas de arcilla expandida se cargan con esporas de *Sporosarcina pasteurii*.
4. Agente de reparación para su utilización en estructuras y materiales a base de cemento, obtenible mediante un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-3.
5. Agente de reparación, según la reivindicación 4, **caracterizado porque** dichas partículas porosas son esferas intactas, partículas rotas o trituradas derivadas de dichas esferas intactas.
6. Agente de reparación, según las reivindicaciones 4-5, **caracterizado porque** la densidad específica de dichas partículas porosas está entre 0,4 y 2 g cm⁻³.
7. Agente de reparación, según las reivindicaciones 4-6, **caracterizado porque** los poros superficiales de dichas partículas porosas tienen una anchura de 0,01 a 100 µm, preferentemente entre 1,0 y 15 µm.
8. Agente de reparación, según las reivindicaciones 4-7, **caracterizado porque** las partículas cargadas solamente con bacterias tienen un tamaño de partículas con un diámetro de ≥0,02 mm, preferentemente de 0,02 a 8 mm.
9. Agente de reparación, según la reivindicación 8, **caracterizado porque** las partículas tienen un diámetro de 0,05 mm.
10. Agente de reparación, según las reivindicaciones 4-9, **caracterizado porque** las esporas bacterianas pertenecen a los géneros *Bacillus* o *Sporosarcina*.
11. Agente de reparación, según la reivindicación 4, **caracterizado porque** las esporas bacterianas son de *Bacillus pseudofirmus* o *Sporosarcina pasteurii*.

12. Agente de reparación, según la reivindicación 4, **caracterizado porque** el compuesto orgánico es formiato cálcico.

5 13. Hormigón que comprende un agente de reparación, según cualquiera de las reivindicaciones 4-12, en el que el número de esporas bacterianas inmovilizadas en partículas porosas está en el intervalo de 10^4 - 10^9 esporas por cm^3 de hormigón.