



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2008 00725**

(22) Data de depozit: **18.09.2008**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.04.2013** BOPI nr. **4/2013**

(41) Data publicării cererii:
30.03.2010 BOPI nr. **3/2010**

(73) Titular:

- UNIVERSITATEA "BABEȘ-BOLYAI"
DIN CLUJ-NAPOCA,
STR.MIHAIL KOGĂLNICEANU NR.1,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
- INCDO -INOE 2000, FILIALA INSTITUTUL
DE CERCETĂRI PENTRU
INSTRUMENTAȚIE ANALITICĂ,
STR.DONATH NR.67, CLUJ-NAPOCA, CJ,
RO;
- UNIVERSITATEA DIN ORADEA,
FACULTATEA DE MEDICINĂ,
STR.ARMATEI ROMÂNE NR.5, ORADEA,
BH, RO;
- CENTRUL REGIONAL PENTRU
PREVENIREA ACCIDENTELOR
INDUSTRIALE MAJORE, STR.DONATH
NR.67, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
- NORWEST ROMANIA S.R.L.,
BD.BUCUREȘTI NR.28, PLOIEȘTI, PH, RO

(72) Inventatori:

- MICLĂUȘ VASILE, STR.MUNCITORILOR
NR.1, AP.22, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
- GHIRISAN ADINA, STR. RAPSODIEI
NR.13, AP.18, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
- CIMPOIU CLAUDIA, CALEA MĂNĂȘTUR
NR.89, AP.49, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
- ROMAN CECILIA, PIAȚA ABATOR, BL.B,
AP.5, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
- CHINTOANU MIRCEA,
BD.21 DECEMBRIE 1989 NR.133, BL.M 2,
AP.99, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
- FERENCZI LUDOVIC,
STR.PANSELUȚELOR NR.1, BL.C 32, AP.8,
TURDA, CJ, RO;
- MICLEAN MIRELA, STR.AVRAM IANCU
NR.158 E, AP.5, FLOREȘTI, CJ, RO;
- OZUNU ALEXANDRU, STR.CUCULUI
NR.19, TURDA, CJ, RO;
- COSTINEANU DAN,
BD.LASCĂR CATARGIU NR.9, AP.2 B,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:

JP 2006175369 A; US 6383388 B1

(54) **PROCEDEU DE DENOCIVIZARE A APELOR CU CONȚINUT
DE SUBSTANȚE ORGANICE MEDICAMENTOASE
HORMONALE ȘI XENOESTROGENE**



RO 125296 B1

1 Invenția se referă la un procedeu combinat, de denocivizare prin oxidare și adsorbție,
pe un material biologic, a apelor cu conținut de substanțe biologic active, organice, medi-
3 camentoase, hormonale și xenoestrogene, rezultate din unitățile care se ocupă cu reme-
dierea mediului și din cele care fabrică produse medicamentoase. Procedeu poate fi aplicat
5 la ape reziduale provenite din industrie, agricultură sau activități domestice.

7 Din cererea de brevet **JP 2006175369 A**, este cunoscută o metodă și un aparat
pentru tratarea apelor contaminate cu dioxină, substanțe chimice utilizate în agricultură sau
9 hormoni endocrini, metoda cuprinzând o primă etapă de tratare a apelor, utilizând
microorganisme cu acțiune cunoscută de purificare a apelor reziduale, obținându-se, în
11 această etapă, o purificare și o creștere a clarității apei, urmată de o a doua etapă, ce
purifică, în continuare, apa, printr-o etapă de oxidare și o fotocataliză cu ozon și/sau raze
ultraviolete.

13 Este cunoscut, de asemenea, din brevetul **US 6383388 B1**, un procedeu și un sistem
de tratare a apelor, pentru îndepărtarea metalelor, utilizând *Saccharomyces cerevisiae*, care
15 cuprinde prima etapă de contactare a apei contaminate cu metal cu o biomasă
nonpatogenică de celule de *Saccharomyces cerevisiae*, la o temperatură de la 4 până la
17 100°C, numită biomasă, fiind adăugată, în apă, într-o cantitate de la aproape 2 până la
100 g/L, pentru a forma un amestec de biomasă și apă, o a doua etapă de reacție, timp de
19 4 până la 100 h de reacție a amestecului apă/biomasă, în prezența unei surse de carbon,
la un pH de 2 până la 9, obținându-se astfel bioreducerea și bioacumularea numitului metal
21 în numita biomasă și etapa de separare a apei epurate de numita biomasă.

23 Problema tehnică, pe care își propune să o rezolve prezenta invenție, după cum
rezultă din cererea de brevet, constă în epurarea, la scară industrială, a apelor reziduale
25 conținând substanțe organice, medicamentoase, hormonale, biologic active, până la un grad
ridicat de denocivizare.

27 Procedeu conform invenției, de denocivizare a apelor, cuprinde o treaptă de oxidare
și una de biosorbție a compușilor de degradare sau neoxidați, în treapta de oxidare, apele
reziduale, având conținut de substanțe organice, medicamentoase, biologic active, sunt
29 supuse unei faze de oxidare cu ozon sau apă oxigenată, în prezența unor complecși de fier,
mangan, cupru și/sau molibden cu liganzi C2-C6 și a luminii ultraviolete, la o temperatură de
31 5...35°C și un pH 6...10, obținut, în prealabil, prin neutralizarea apelor acide cu carbonat de
calciu, var hidratat sau oxid de calciu, iar în treapta de adsorbție, apele rezultate din etapa
33 de oxidare sunt aduse în contact cu o drojdie de tip *Saccharomyces cerevisiae*, imobilizată
pe gel de dioxid de siliciu, într-un raport masic apă reziduală și biosorbent de 20 : 1, la o
35 temperatură de 10...30°C, și un timp de staționare variabil, de la 30 min la 5 h, după care
amestecul de reacție este supus unei etape de filtrare, din care rezultă ape tratate având un
37 grad de epurare de 50...90% și drojdia epuizată.

39 Invenția prezintă avantajul că, prin aplicarea biotehnologiilor și utilizarea drojdiei de
tip *Saccharomyces cerevisiae*, apele reziduale, provenite din industrie, agricultură sau
activități domestice, cu conținut de substanțe medicamentoase, hormonale, steroidice și
41 derivați, substanțe xenoestrogene, bifenili, clororganice, bifenilipoliclorurați, dioxine și
compuși înrudiți, difenileteri bromurați, xenoestrogeni fenolici, ftalați și alchilfenoli, compuși
43 organostanici și fitoestrogeni, pot fi denocivizate, la scară industrială, rezultând astfel o
creștere a calității apelor.

45 Se dă, în continuare, un exemplu de realizare a invenției, în legătură și cu fig. 1...4,
care reprezintă:

47 - fig. 1, schema fluxului tehnologic al procedeuului de denocivizare a apelor, conform
invenției;

49 - fig. 2, grafic reprezentând curba de adsorbție a DEP-lui;

RO 125296 B1

- fig. 3, grafic reprezentând curba de adsorbție a estriolului;	1
- fig. 4, grafic reprezentând curba de adsorbție a β -estradiolului.	
Procedeele de denocivizare a apelor cu conținut de substanțe organice, medicamentoase, hormonale și xenoestrogene, propus, este constituit dintr-o treaptă de oxidare și una de biosorbție a compușilor de degradare sau neoxidați (fig. 1).	3 5
În prima treaptă, printr-un sistem de oxidare avansată, este realizată o dezinfecție a apelor uzate, cu o concomitentă degradare a unor compuși organici, cu un amestec oxidant, format din ozon sau apă oxigenată, în prezența unor complecși cu liganzi C2-C6 de fier sau mangan sau cupru sau molibden, și a luminii ultraviolete, la o temperatură între 5 și 35°C, și un pH = 3...10. Reacția poate fi condusă discontinuu sau continuu într-un reactor tubular sau de suprafață și duce la o reducere a potențialului estrogen cu circa 40...60%, în 30 min.	7 9 11
Adsorbția, ca proces de epurare, are la bază fenomenul de reținere, pe suprafața unui corp, a moleculelor unei substanțe dizolvate în apă. Ca biosorbent, este folosită drojdia de tip <i>Saccharomyces cerevisiae</i> , imobilizată pe gel de oxid de siliciu sau cărbune activ sau dioxid de titan.	13 15
Imobilizarea drojdiei duce la o stabilitate fizică mai bună și la o separare mai ușoară prin filtrare și centrifugare a fazelor, la recuperarea biosorbentului și oferă posibilitatea utilizării acestui tip de material în coloane de adsorbție, în vederea realizării unui procedeu continuu.	17 19
Biosorbția pe drojdie imobilizată se realizează în două etape:	
- prepararea biomasei adsorbante;	21
- adsorbția propriu-zisă.	
Procesul de preparare a biomasei are loc prin amestecarea <i>Saccharomyces cerevisiae</i> cu silicagel sub formă de pulbere, sort 30...200 μ m, în raport masic de 1 la 3, la care se adaugă o cantitate suficientă de apă (raport circa 1 : 3 : 5), pentru a asigura omogenizarea optimă a amestecului.	23 25
Pasta omogenizată este apoi supusă unui proces de uscare, pentru a asigura imobilizarea eficientă a drojdiei pe silicagel și pentru a îmbunătăți capacitatea adsorbantă a acesteia. Uscarea se realizează în cameră de uscare cu aer, la temperatura de 100...135°C, timp de trei ore.	27 29
Drojdia imobilizată, uscată, se macină și se clasează, cu dispozitive cu suprafețe de cernere având găuri sau ochiuri de diametru/latura mai mică de 1 mm și poate fi depozitată.	31
Înainte de a fi denocivizate, apele reziduale cu caracter acid sunt supuse unui proces de neutralizare, într-un bazin de neutralizare prevăzut cu agitator, având un volum care să corespundă cu 6...10 șarje de încărcare ale reactorului de epurare.	33 35
Neutralizarea se realizează cu carbonat de calciu, var hidratat sau oxid de calciu, până la un pH = 6...10.	37
Apele reziduale, neutralizate, intră într-un adsorber cu amestecare și manta de încălzire/răcire, în contact cu biosorbentul în raport masic 20 : 1, la o temperatură de lucru de 10...30°C, cu un timp de staționare variabil, de la 30 min la 5 h.	39
Amestecul de reacție este apoi trecut peste o suprafață filtrantă a acestuia, care are rolul de a reține drojdia pe care s-au adsorbit substanțe din apele reziduale.	41
S-au preparat soluții de estriol și β -estradiol cu concentrații de 1 g/L în alcool, din care, prin diluție cu apă distilată sau bidistilată, s-au obținut soluții de diferite concentrații de ordinul mg/L.	43 45
Soluția de DEP (dietil-ftalat) se prepară inițial cu concentrația de 1 g/L, prin dizolvarea, într-un balon cotat, a unui volum corespunzător de DEP în alcool etilic. Din această soluție, se prepară ulterior soluțiile de lucru cu concentrație dorită (de exemplu, 10 mg/L, 30 mg/L, 40 mg/L, 50 mg/L etc), prin diluare cu apă distilată.	47 49

RO 125296 B1

1 Din soluțiile alcoolice diluate de estrogeni în concentrații de ordinul miligramelor pe
litru, s-a luat câte un volum de 400 ml, la care s-a adăugat 3,0 g drojdie immobilizată și apoi
3 au fost puse la agitat într-un agitator mecanic cu 6 recipiente, așa numitul aparat Jar Test,
la turația de 100 rpm. Pentru evaluarea gradului de adsorbție, din acestea s-au luat probe
5 la momentul inițial, după care din 15 în 15 min, respectiv, la 0,15, 30, 45, 60 și 90 min.
7 Probele au fost filtrate la presiune constantă și apoi analizate cu ajutorul unui
spectrofotometru UV-VIS Jasco V-530; lungimile de undă între care s-a lucrat fiind 250-
400 nm.

9 Rezultatele sunt prezentate în tabel (gradul de epurare) și fig. 2, 3 și 4.
Gradul de epurare β este definit ca:

$$\beta = \frac{M - m}{M} \cdot 100$$

15 unde M - concentrația inițială a substanței;

17 m - concentrația substanței după epurare.

19 Calculând gradul de epurare β , s-au obținut datele prezentate în tabel.

21 *Tabel*

Gradul de epurare

Estrogen	Concentrația inițială [mg/L]	Concentrația finală [mg/L]	β [%]
Estriol	100	48,00	52,00
	70	28,30	59,75
	50	23,40	53,20
	30	12,30	59,00
β -Estradiol	100	2,48	97,52
	70	1,53	97,80
	50	1,25	97,50
	30	5,63	81,20

RO 125296 B1

Revendicare

1

Procedeu de denocivizare a apelor cu conținut de substanțe organice, medicamentoase, hormonale și xenoestrogene caracterizat prin aceea că acesta cuprinde o treaptă de oxidare și una de biosorbție a compușilor de degradare sau neoxidați, în prima treaptă, apele reziduale, având conținut de substanțe organice, medicamentoase, biologice active, sunt supuse unei faze de oxidare cu ozon sau apă oxigenată, în prezența unor complecși de fier, mangan, cupru și/sau molibden cu liganzi C2-C6, și a luminii ultraviolete, la o temperatură de 5...35°C și un pH 6...10, obținut, în prealabil, prin neutralizarea apelor acide cu carbonat de calciu, var hidratat sau oxid de calciu, iar în treapta de adsorbție, apele rezultate din etapa de oxidare sunt aduse în contact cu o drojdie de tip <i>Saccharomyces cerevisiae</i> , imobilizată pe gel de dioxid de siliciu, într-un raport masic apă reziduală și biosorbent de 20 : 1, la o temperatură de 10...30°C și un timp de staționare variabil, de la 30 min la 5 h, după care amestecul de reacție este supus unei etape de filtrare, din care rezultă ape tratate având un grad de epurare de 50...90% și drojdia epuizată.	3	5	7	9	11	13	15
---	---	---	---	---	----	----	----

(51) Int.Cl.
 C02F 3/34 (2006.01),
 C02F 1/32 (2006.01),
 C02F 1/78 (2006.01)

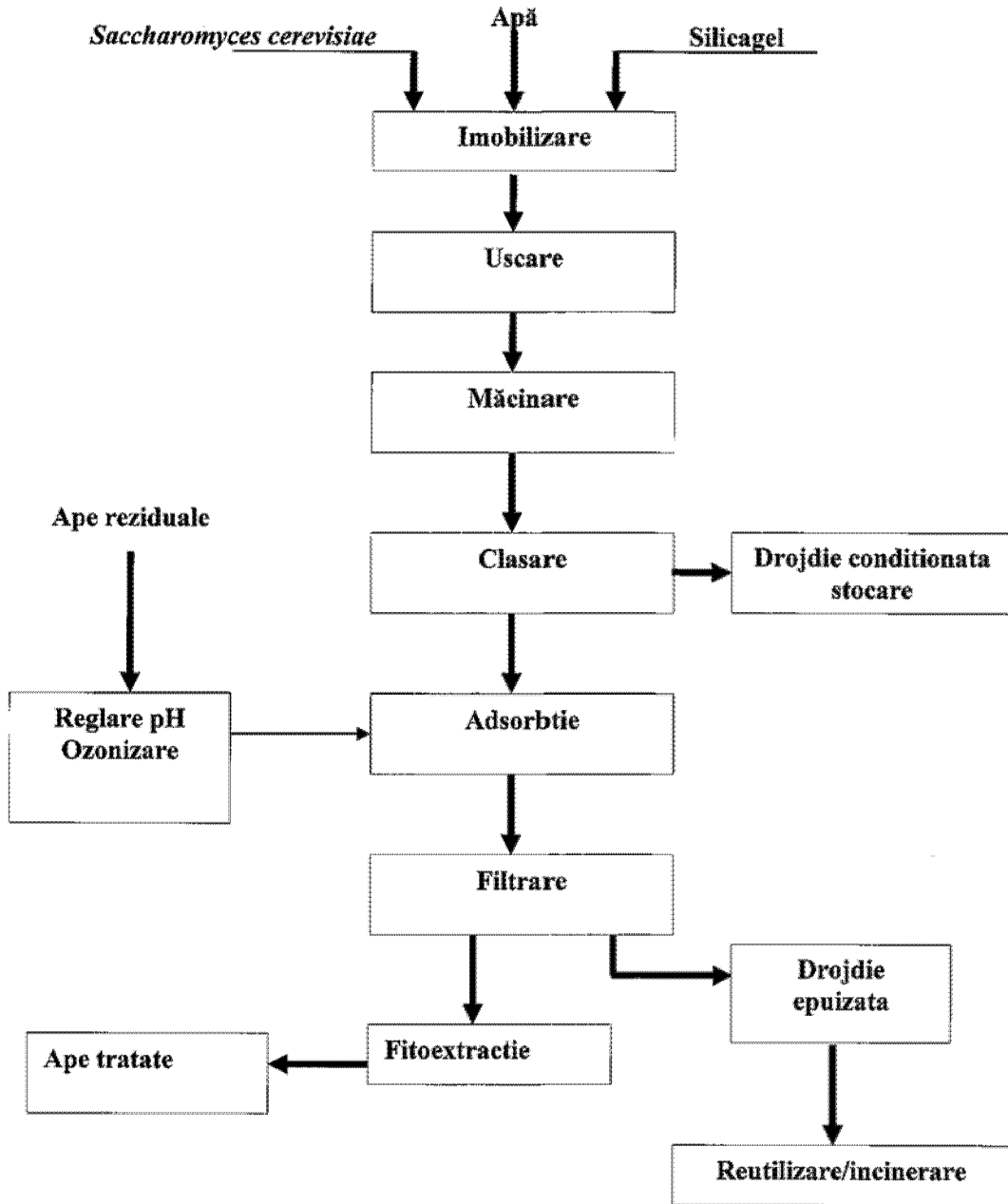


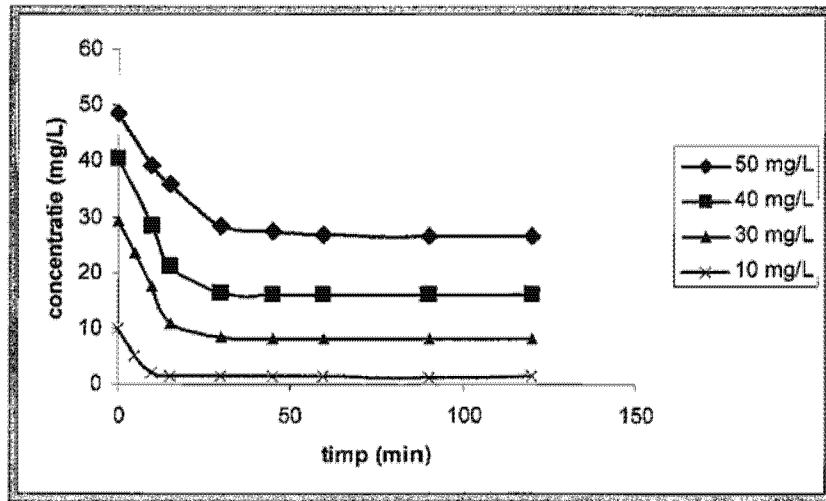
Fig. 1

(51) Int.Cl.

C02F 3/34 (2006.01);

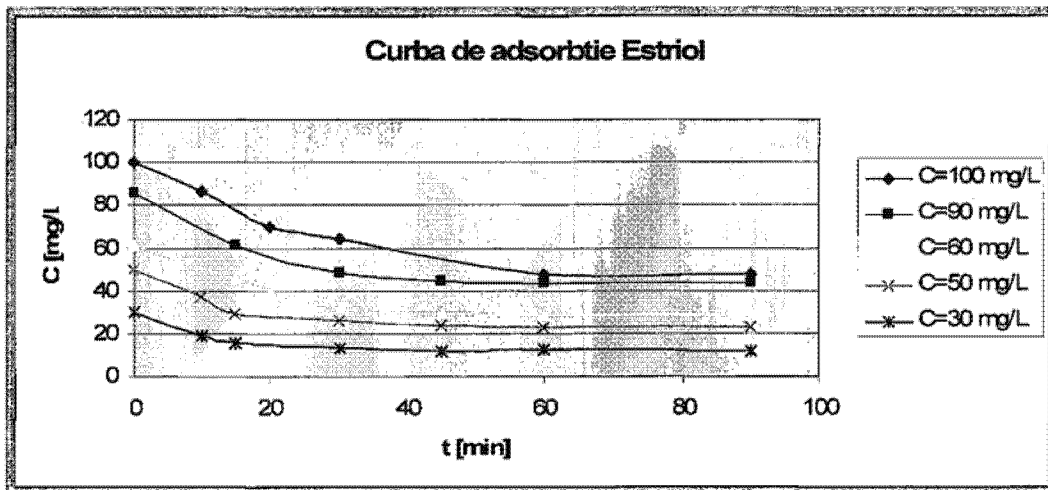
C02F 1/32 (2006.01);

C02F 1/78 (2006.01)



Nota: Pentru studiul tratării apelor reziduale cu DEP s-au luat în lucru soluții cu concentrații de 50, 40, 30 și respectiv 10 mg/L

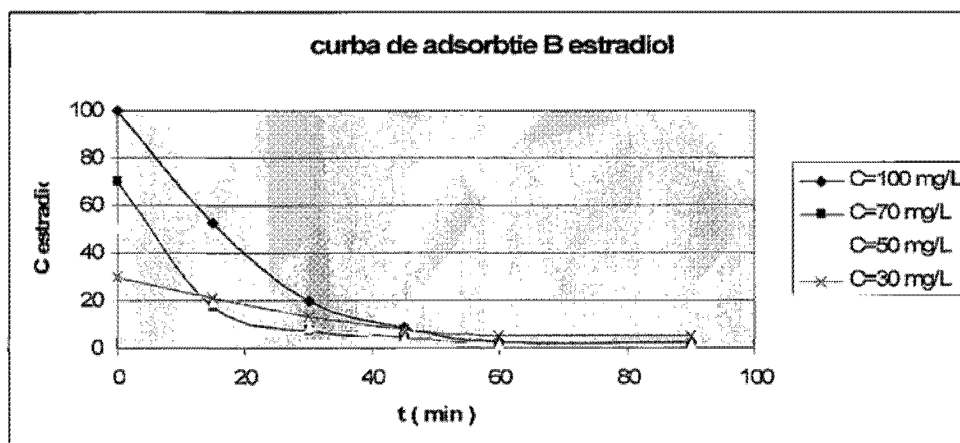
Fig. 2



Nota: pentru studiul apelor reziduale cu conținut de estriol s-au luat în discuție soluții cu concentrații de 100, 90, 70, 50 și respectiv 30 mg/L estriol

Fig. 3

(51) Int.Cl.

C02F 3/34 (2006.01),**C02F 1/32** (2006.01),**C02F 1/78** (2006.01)

Nota: pentru curba de adsorbție a β -estradiolului s-au utilizat soluții apoase alcoolice de următoarele concentrații: 100, 70, 50 și respectiv 30 mg/L.

Fig. 4

Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 321/2013