



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00718**

(22) Data de depozit: **21.07.2011**

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

(41) Data publicării cererii:
30.03.2012 BOPI nr. **3/2012**

(73) Titular:
• **ASCLEPIUS 2008 S.R.L.**,
STR.GHEORGHE ȘERBAN NR.93,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• **IODACHE PETRIȘOR ZAMORA**,
STR.ALEXANDRU OBREGIA NR.8,
BL.OD 2, SC.3, ET.2, AP.99, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **IVANA SIMONA**,
STR.ȘERBAN GHEORGHE NR.93,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;

• **PÎRVU DINU CRISTINA**,
STR.GHEORGHE LAZĂR NR.10, ET.1,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO

(74) Mandatar:
**CABINET DE PROPRIETATE
INDUSTRIALĂ RALUCA ARDELEANU**,
STR.BAIA DE ARAMĂ NR.1, BL.B, SC.3,
ET.6, AP.117, SECTOR 2, BUCUREȘTI

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**US 2011/0303612 A1; CN 1515507 A;
CN 1765516 A**

(54) **MATERIAL COMPOZIT POLIFUNCȚIONALIZAT
BIODEGRADABIL ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A
ACESTUIA**



1 Invenția se referă la un material compozit, polifuncționalizat, biodegradabil, capabil
să separe, încapsuleze și să degradeze complet poluanții biologici și produșii lor de meta-
3 bolism, prezenți în apele de suprafață, la un procedeu de obținere a acestuia și la utilizarea
sa pentru obținerea unor filtre pentru depoluarea apelor de suprafață.

5 În majoritatea situațiilor, cercetările și procedeele folosite în domeniul depoluării
apelor reziduale, încărcate cu poluanți biologici și organici, precum și cele din domeniul
7 managementului deșeurilor solide, sunt limitate de trei factori principali:

- a. cantitatea mare de ape reziduale și deșeuri procesate;
- 9 b. varietatea mare de contaminanți și impurități;
- c. conversia deșeurilor solide rezultate în urma tratamentelor chimice în materiale
11 inerte din punct de vedere chimic și biologic.

13 Reciclarea compușilor utilizabili reprezintă scopul principal al celor mai multe dintre
cercetările în domeniul depoluării, însă, în majoritatea situațiilor, prevalează întâietatea
stocării în siguranță a reziduurilor colectate, precum și transformarea acestora în reziduuri
15 inactive, prin care să nu fie afectat mediul înconjurător. În câteva domenii ale depoluării,
unde îndepărtarea deșeurilor constituie o necesitate din punct de vedere ecologic, multe
17 dintre procedeele și modelele de depoluare precizate de literatura de specialitate sunt
dedicate metodelor particulare de rezolvare ale problemelor precizate anterior [2. Agarwal,
19 H., Sharma, D., Sindhu, S. K., Tyagi, S., Ikram, S., 2010, *Removal of mercury from
wastewater use of green adsorbents - A review*, 3. Breisha, G. Z., Winter, J., 2010, *Bio-
21 removal of nitrogen from wastewaters - A review*, *Journal of American Science*, 6(12):506-
528; 15. Crini, G., 2006, *Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review*,
23 *Bioresource Technol.*, 97(9):1061-85].

25 În pofida multor cercetări avansate în domeniul tratării apelor reziduale, problema
îndepărtării poluanților biologici și a poluanților organici oscilează în jurul procedeele
elaborate, fundamentate pe conceptele de tratare secundară și terțiară a apelor reziduale.
27 Astfel, se cunosc tehnologii oxidative care sunt costisitoare, produșii de degradare poluând
în continuare apa [21. Gogate, P. R., Pandit AB., 2004, *A review of imperative technologies
29 for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions*, *Advances in
Environmental Research*, 8 (3-4):501-551; 22. Al-Kdasi, A., Idris, A., Saed, K., Guan, C. T.,
31 2004, *Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes - A review*, *Int. J.*,
6 (3):222-230].

33 Flocularea și coagularea [23. Cheremisinoff, N. P., 2002, *Handbook of water and
wastewater treatment technologies*, Butterworth-Heinemann, Boston, 2002; 24. Bratby, J.,
35 2006, *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing,
London, 2006], precum și tehnologiile de schimb ionic [25. Robinson, T, McMullan, G,
37 Marchant, R., Nigam, P., 2001, *Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on
current treatment technologies with a proposed alternative*, *Bioresource Technology*,
39 77(3):247-255], sunt limitate din punct de vedere al eficienței și al randamentelor de
îndepărtare ale compușilor organici.

41 Clorinarea este, de asemenea, utilizată, în tratarea apelor poluate organic, însă
efectele sale secundare sunt binecunoscute, un număr semnificativ de poluanți fiind
43 degradați și convertiți în alți compuși cu toxicitate și efecte asemănătoare. Tehnologiile
microbiologice [26. Tedder, D. W., Pohland, F.G., 1990, *Emerging Technologies in
45 Hazardous Waste Management*, ACS Symposium Series; American Chemical Society:
Washington, DC, 1990] și tehnologiile fotocatalitice [27. Savage, N., Diallo, M., Duncan, J.,
47 Street, A., Sustich, R., 2009, *Nanotechnology applications for clean water*, William Andrew
Inc., Norwich, 2009; 28. Hashimoto, K., Ine, H., Fujishima A., 2005, *TiO₂ Photocatalysis: A*

RO 127171 B1

<i>Historical Overview and Future Prospects, Japanese Journal of Applied Physics</i> , 44 (12): 8269-8285] sunt foarte selective și total inadecvate pentru procese de depoluare organică și microbiologică a apelor contaminate cu conținut variat și diversificat de poluanți.	1
De asemenea, se cunosc materialele membranare [29. Cassano, A., Molinari, R., Romano, M., Drioli, E., 2001, <i>Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane processes: A review, Journal of Membrane Science</i> , 181 (1):111-126] utile pentru epurarea apelor uzate.	3
Materialele nanostructurate și materialele funcționalizate polivalent, precum și materialele funcționalizate adsorbante [30. Gomez-Romero, P., Sanchez, C., 2004, <i>Functional Hybrid Materials, WILEY-VCH, Weinheim, 2004</i>], reprezintă soluțiile cu potențialul aplicativ cel mai promițător în domeniul tratării apelor reziduale contaminate cu un spectru larg de poluanți organici, din clase diferite și numai prețul limitează aplicabilitatea acestor materiale la scară largă.	5
Din brevetul RO 78652 , se cunoaște un procedeu de epurare a apelor reziduale, în pat mixt de schimbători de ioni.	7
Din brevetul RO 79463 , se cunoaște un procedeu de epurare biologică a apelor reziduale cu conținut de benzendisulfonați de sodiu și de calciu, difenoli și rezorcinat de sodiu, caracterizat prin aceea că, în scopul biodegradării impurificatorilor din ape, cu randament de 90÷95%, apele reziduale se aduc la $pH = 7-8$, se decantează, apoi se supun aerării, introducând nămol biologic activat cu ioni de Mg^{2+} și Mn^{2+} .	9
Randamentul și eficiența sunt printre principalii factori care limitează metodele și tehnicile actuale de depoluare organică a apelor de suprafață. Multe dintre tehnologiile elaborate sunt specifice anumitor tipuri de poluanți, conducând la îngreunarea proceselor de depoluare și la creșterea costurilor implicate.	11
Procedeele clasice de depoluare (clorinare, floclurare etc.) rezolvă parțial problema spectrului de poluanți organici, separați din apele de suprafață, conducând la procese secundare de degradare, în urma cărora, rezultă compuși toxici cu caracter carcinogen sau care afectează ireversibil mediul înconjurător.	13
Costul ridicat reprezintă factorul decisiv care limitează implementarea multora dintre soluțiile științifice și tehnologice, elaborate până în prezent. Există o multitudine de soluții de depoluare caracteristice anumitor poluanți (sau clase de poluanți), care însă nu pot fi susținute din punct de vedere financiar, și care, în plus, conduc la complicarea fluxurilor tehnologice de depoluare.	15
Problema tehnică, pe care își propune să o rezolve prezenta invenție, constă în realizarea unui material compozit, polifuncționalizat, biodegradabil, capabil să separe, încapsuleze și să degradeze complet poluanții biologici și produșii acestora de metabolism, prezenți în apele de suprafață.	17
Soluția la această problemă constă în realizarea unui material compozit, polifuncționalizat, pe bază de reziduuri industriale cu conținut ridicat de oxizi minerali, precum și a celor de tip celulozic, și a unui procedeu de depoluare a apelor uzate în care se folosește acest material.	19
Prin aplicarea invenției, se înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că materialul compozit, polifuncționalizat, biodegradabil, este format din patru componente structurale:	21
- o componentă structurală, principală, constituită din minereu de tip Shungit, cu o pondere de 5...15% în greutate;	23
- nanoparticule de magnetită, cu o pondere de maximum 5% în greutate;	25
- reziduuri oxidice, acoperite cu film polimeric de tip MgF_xO_y , cu o pondere în compozit de maximum 1%;	27

RO 127171 B1

1 - material polimeric, biodegradabil, celulozic, selectat dintre hârtie sau acetat de
celuloză, cu o pondere în compozit de maximum 85% în greutate.

3 Într-un prim aspect, invenția se referă la un material compozit, polifuncționalizat, biode-
gradabil, care integrează în structura sa patru componente structurale, după cum urmează:

5 a. componenta structurală, principală, având o pondere de 15÷5 g de amestec oxidic
la 100 de grame de compozit de depoluare biochimică, constituită din mixturi de oxizi
7 metalici, oxizi nemetalici, fracții organice înglobate, structuri oxo-halogenate de tipul $-O_m-M_n-$
 X_o , în care X este halogen, cu ponderea cuprinsă între 0 și 25 g halogen la 100 g de amestec
9 oxidic; M are o pondere cuprinsă între 0 și 90 g de Fe, Al, Na, Mg, Ti, Ca, Ba, V, Cr, Mn, Si,
P, C etc. la 100 g de amestec oxidic; O are o pondere cuprinsă între 0 și 70 g de oxigen la
11 100 g de amestec oxidic (caracterizează gradul de oxidare sau conținutul de oxizi); m , n și
o reprezintă fracții procentuale ale elementelor chimice O, M și X, regăsite în structura
13 morfochimică a oxizilor componenți ai mixturii;

15 b. nanoparticule de magnetită, cu o pondere în compozit de maximum 5% în
greutate;

17 c. reziduuri oxidice, acoperite cu film polimeric de tip MgF_xO_y , cu o pondere în
compozit de maximum 1%;

19 d. material polimeric biodegradabil, din clasa celulozelor, cum ar fi hârtie, acetat de
celuloză, cu o pondere în compozit de maximum 85% în greutate.

21 Într-un alt aspect preferat al invenției, componenta structurală, principală, prezintă o
structură funcțională, biodegradabilă, constituită din grupări funcționale cu conținut ridicat de
23 azot, legate stabil pe suprafața nanostructurilor purtător: legături de hidrogen de tipul NH_mY_n
→ H (unde Y_n poate fi o grupare sau un radical R, -OH, Cl, Br, grupări aminate (grupări
organice cu conținut de azot) sau un ion metalic M); apă liberă, forme ionizate ale apei sau
25 apă de hidratare, reticulate în structura de suprafață și de profunzime, de tipul $N^+X_m \rightarrow OH^{+n}_j$
(($j = 0, 1$, $j = 1 \div 3$, $n = 0 \div 2$); NH^+_3 ; M-CN; M-C(R) = NH; M-C(R₁)(R₂)-NH₂; (unde R, R₁ și R₂
27 pot fi radicali alifatici sau derivați ai acestora, de tipul C_nH_{2n+2} , C_nH_{2n} , C_nH_{2n-2} ($n = 1 \div 6$) sau
radicali aromatici (mono- și polinucleari, conținând între 1 și 5 cicluri benzenice) și derivați
29 ai acestora, proveniți din structura organică a componentei principale.

31 Într-un alt aspect preferat al invenției, componenta structurală, principală, prezintă o
structură funcțională, biodegradabilă, constituită din grupări funcționale oxo-
metalohalogenate, $(-O-M-X)^{n+}$ (de tipul mixturilor oxo-metalohalogenate cu sarcină electrică);
33 $(-O-M-X)^{m+}_x(-O-M-X)^{n+}_y$ (polimeri oxo-metalohalogenati cu sarcină electrică; x și y - diferite
fracții oxo-metalohalogenate de compozitare și polimerizare, a căror pondere poate fi
35 cuprinsă între 0 și 1, după cum urmează: $x = 0 \div 1$, $y = 0 \div 1$, $x + y = 1$); $=C-NX_mY_n$; NX_mY_n ;
 $C^{m+}N^{n+}X_o$ ($n + m = 5$; X și Y = H, -OH, Cl, Br, I, grupări aminate (grupări organice cu conținut
37 de azot) sau mixturi de tipul -O-M, $(-O-M-X)^{n+}$, -O-M-X sau -M-X ale metalelor prezente în
compoziția componentei structurale principale.

39 Într-un alt aspect preferat al invenției, nanoparticulele de magnetită sunt
funcționalizate aldehidic.

41 Într-un alt aspect preferat al invenției, fluorurile metalice, depuse pe suprafața
nanoparticulelor de oxizi, sunt selectate dintre: MgF_2 , MgF_mO_n (m și n - rapoarte de
43 substituție cristalină, a căror pondere în structura morfochimică a oxofluorurii de magneziu
poate fi cuprinsă între 0 și 1, după cum urmează: $m = 0 \div 2$, $n = 0 \div 1$, $m + n = 2$).

45 Într-un alt aspect preferat al invenției, componenta celulozică a compozitului
biodegradabil de depoluare prezintă morfostructură fibrilară structurată nano- și micro-metric.

47 Într-un alt aspect, invenția se referă la un procedeu de preparare a materialului
compozit definit mai sus, care constă din următoarele etape:

RO 127171 B1

Etapa 1. Se funcționalizează și se stabilizează chimic o mixtură oxidică amorfă (RO) (cu un conținut de oxizi metalici de 0...60%, nemetalici 0...90% și săruri metalice 0...25%) se tratează cu un volum, egal cu greutatea sa, de soluție acid azotic 20%, timp de 30 min, apoi se separă și se spală cu apă distilată, astfel încât pH-ul suspensiei 4% să fie 7...8 și în continuare mixtura spălată se tratează cu un volum, egal cu greutatea sa, de soluție de BrCN 5% (sau HCN), timp de 150 min, la pH ajustat la 12, după care mixtura se separă și se spală cu apă distilată, astfel încât pH-ul suspensiei 4% să fie 7...8.	1 3 5 7
Etapa 2. Se funcționalizează reziduurile celulozice prin fierberea hârtiei reciclate (RC) cu un volum de apă distilată egal cu greutatea sa, timp de 60 min, după care este separată și spălată cu același volum de apă, reziduul celulozic degradat se adaugă unui amestec de acetonă cu dimetil sulfoxid (acetonă:DMSO = 6:4), în care se adaugă 15% epiclorhidrină și se ajustează pH-ul la 12, cu hidroxid de sodiu, amestecul se menține timp de 60 min, la temperatura de 60°C;	9 11 13
Etapa 3. Se prepară o fracție de reziduuri oxidice, acoperite cu film polimeric de tip MgF_mO_n ($m = 0\div 2$, $n = 0\div 1$, $m + n = 2$) (MFO), care se obține din acetat de magneziu tratat cu HF (sau săruri anorganice tratate cu NaF) în exces de 20...30% față de raportul molar teoretic, la temperatura camerei, în mediu apos, la reziduul oxidic, funcționalizat, din etapa 1, apoi, se adaugă, la un raport de 1:1 în greutate, o soluție de gel 15...20% gel dizolvat, la temperatura camerei, cu pH-ul ajustat la 12, timp de 60 min, în continuare, reziduul funcționalizat se separă și se spală cu un volum de apă distilată egal cu greutatea sa, astfel încât pH-ul suspensiei 4% să fie adus la valoarea 7...8.	15 17 19 21
Etapa 4. Se compozitează componentele funcționalizate din etapa 1, etapa 2 și etapa 3, prin formarea unui amestec de RO:RC:MFO la un raport de 1:2:0,02, se aduce pH-ul amestecului la 12, reacția lăsându-se să decurgă timp de 5 h, în condiții de agitare blândă, după care se separă suspensia solidă, obținută și se spală cu apă distilată, astfel încât pH-ul suspensiei (4%) să fie 7...8.	23 25
Într-un alt aspect, invenția se referă la utilizarea materialului compozit, polifuncționalizat, biodegradabil, pentru obținerea unor filtre cu spectru larg de depoluare biologică, în care suspensia concentrată de material compozit biodegradabil se depune între două straturi de hârtie poroasă, astfel încât grosimea stratului de hârtie să reprezinte 10% din grosimea stratului activ de suspensie încapsulată, cele două straturi de hârtie se acoperă cu o plasă fibrilară suficient de rezistentă pentru a asigura integritatea mecanică a stratului filtrant obținut.	27 29 31
Prin aplicarea invenției, se obțin următoarele avantaje:	33
- se obțin materiale ieftine de depoluare biochimică, prin valorificarea deșeurilor de natură oxidică și a celor celulozice;	35
- se obțin materiale biodegradabile care generează impact pozitiv asupra mediului, acestea putând fi redate circuitului natural sub formă de îngrășămintă semiartificiale;	37
- se obțin, în mod avantajos, materiale de depoluare biochimică cu randamente și eficiență ridicate de depoluare biochimică;	39
- se obțin, în mod avantajos, materiale de depoluare biochimică care să fie capabile să separe spectre largi de poluanți.	41
- compozitul funcționalizat poate fi modelat sub diferite forme aplicative, în funcție de cerințele și necesitățile pieței sau în funcție de specificitatea aplicației, după cum urmează:	43
- pulbere fină, biodegradabilă, dispersabilă pe suprafețe întinse de ape poluate biochimic;	45
- suspensii dispersate sau concentrate: soluții de decontaminare, filtre de separare moleculară. Reziduurile de depoluare rezultate pot fi îmbogățite cu materie organică naturală, apoi pot fi dispuse în mediul înconjurător ca factori de îmbogățire organică și minerală a solului;	47 49

RO 127171 B1

- 1 - se reduc costurile de stocare și de valorificare ale deșeurilor de depoluare rezultate;
- se obține profit economic ca urmare a activităților de comercializare a materia-
3 lor/produselor de depoluare, rezultate în urma proceselor de valorificare a deșeurilor;
- se obține profit economic, în urma realizării unor produse cu valoare ridicată, ca
5 urmare a îmbogățirii deșeurilor de depoluare rezultate și transformării acestora în materiale
biodegradabile superioare, în vederea utilizării în agricultură sau pentru remodelarea fertili-
7 tății solului.

Se prezintă, în continuare, descrierea detaliată a invenției, în legătură și cu fig. 1...4,
9 care reprezintă:

- fig. 1, principalele mecanisme de reticulare care conduc la degradarea și
11 înglobarea poluanților biologici și ale produșilor lor de metabolism și de degradare;
-fig. 2, un caz tipic de reticulare nedistructivă liberă a florei bacteriene saprofite.
13 - fig. 3, configurația de testare a unui filtru cu structură stratificată.
- fig. 4, capacitatea integrală de depoluare a materialului compozit, funcționalizat,
15 obținut, exprimată în concentrație relativă, în raport cu conținutul de impurități regăsit în faza
'5' (fig. 3), în urma trecerii, prin statul de filtrare nealterat, a 50 ml de apă potabilă.

17 Materialul compozit poate fi obținut sub formă de pulbere, suspensie sau sub formă
de suspensie concentrată. În formă pulverulentă, materialul poate fi utilizat în procese de
19 depoluare a suprafețelor cu întindere mare, prin dispersare. Obținerea compozitului sub
formă de suspensie concentrată favorizează depunerea acestuia sub formă de filtre
21 moleculare, astfel încât să poată fi utilizate în procese la scară largă de depoluare a apelor
de suprafață. Filtrele pot fi obținute sub diferite forme și cu diferite grosimi, putând fi depuse
23 pe diferite matrice suport, care să le confere rezistența dorită. Compozitul integrează, în
structura sa, patru componente structurale, după cum urmează: a. componenta structurală,
25 principală, având o pondere de 15 ± 5 g amestec oxidic la 100 g de compozit de depoluare
biochimică, constituită din mixturi de oxizi metalici, oxizi nemetalici, fracții organice înglobate,
27 structuri oxo-halogenate de tipul $-O_m-M_n-X_o$, în care X este halogen cu ponderea cuprinsă
între 0 și 25 g halogen la 100 g de amestec oxidic; M are o pondere cuprinsă între 0 și 90 g
29 de Fe, Al, Na, Mg, Ti, Ca, Ba, V, Cr, Mn, Si, P, C etc., la 100 g de amestec oxidic; O are o
pondere cuprinsă între 0 și 70 g de oxigen la 100 g de amestec oxidic (caracterizează gradul
31 de oxidare sau conținutul de oxizi); m , n și o reprezintă fracții procentuale ale elementelor
chimice O, M și X, regăsite în structura morfochimică a oxizilor componente ai mixturii; b.
33 nanoparticule de magnetită (pondere în compozit de maximum 5%); c. fluoruri metalice,
depuse pe suprafața nanoparticulelor fracției oxidice sub formă de strat de acoperire, cu
35 grosimea de ordinul nanometrilor (pondere în compozit de maximum 1%); d. material
polimeric, biodegradabil, din clasa celulozelor (hârtie, acetat de celuloză etc.) (pondere în
37 compozit de până la 85%).

Fiecare componentă structurală, din cadrul compozitului biodegradabil, funcționalizat,
39 prezintă un anumit tip de funcționalitate chimică și îndeplinește anumite funcții de reticulare,
degradare sau de încapsulare a poluanților de natură biologică (virusuri, bacterii, toxine,
41 proteine organice, produși de metabolism bacteriologic sau viral etc.), după cum urmează:

1. Componenta structurală, principală, prezintă o structură funcțională, biodegra-
43 dabilă, constituită din grupări funcționale cu conținut ridicat de azot sau oxo-metalo-
halogenate, legate stabil pe suprafața nanostructurilor purtător: $Nx_mY_n - H$ (legături de
45 hidrogen); $N^+X_m - OH^{+n}_j$ ($j = 0, 1, j = 1-3$ și $n = 0-2$) (apă liberă, forme ionizate ale apei și
apă de hidratare, reticulate în structura de suprafață și de profunzime); NH^+_3 ; M-CN; M-
47 C(R)=NH; M-C(R₁)(R₂)-NH₂; $(-O-M-X)^{n+}$ (mixturi oxo-metalo-halogenate cu sarcină electrică);

RO 127171 B1

$(-O-M-X)^{m+}_x(-O-M-X)^{n+}_y$ (polimeri oxo-metalo-halogenati cu sarcina electrică; x și y - diferite fracții oxo-metalo-halogenate de compozitare și polimerizare); $=C-NX_mY_n$; NX_mY_n ; $C^{m+}N^{n+}X_o$ ($n + m = 5$; $X, Y = H, -OH$, halogeni sau alte forme ionice metalice). 1
3

Varietatea funcțională și morfostructura acestei componente structurale sunt parametrii determinanți care favorizează reticularea, încapsularea, degradarea și separarea poluanților organici. 5

Datorită structurii sale funcționale și datorită morfostructurii sale puternic discretizată, această componentă îndeplinește funcția de reticulare a structurilor biochimice cu funcționalitate de tip aminat, hidroxilat, tiolat, carboxilat, alcoolic, esteric, carbonilic, precum și compuși chimici cu funcționalitate mixtă. 7
9

2. Nanoparticulele de magnetită sunt funcționalizate aldehydic. Această componentă structurală este opțională, putând fi introdusă în structura compozitului, în funcție de cerințele de depoluare impuse de specificul fiecărei aplicații. Această componentă structurală îndeplinește funcția de separare controlată a produșilor de depoluare, asigurând colectarea, stocarea sau biodegradarea acestora în condiții de siguranță. 11
13
15

Separarea controlată a produșilor de depoluare este asigurată prin intermediul nanoparticulelor de magnetită, care sunt capabile să fie stimulate și să fie separate cu ajutorul câmpurilor magnetice externe. De asemenea, datorită structurii sale funcționale, această componentă favorizează reticularea și separarea structurilor biochimice cu funcționalitate aminată (amine: primare, secundare, terțiare etc.). 17
19

3. Fluorurile metalice, depuse pe suprafața nanoparticulelor de oxizi, îndeplinesc funcții profilactice, degradând ireversibil structura și funcționalitatea microorganismelor încapsulate de compozit. 21
23

4. Componenta celulozică a compozitului biodegradabil de depoluare prezintă morfostructura fibrilară structurată nano- și micro-metric. Această componentă structurală prezintă funcționalitate multiplă, fiind capabilă să: a. găzduiască restul componentelor structurale (fracția oxidică, magnetită, fluoruri metalice) în structura sa de suprafață și de profunzime, prin procese de compozitare; b. distribuie spațial componentele structurale, astfel încât să formeze rețele nano și micro-membranare; c. reticuleze și separe poluanții cu structură halogenată și hidroxilată. 25
27
29

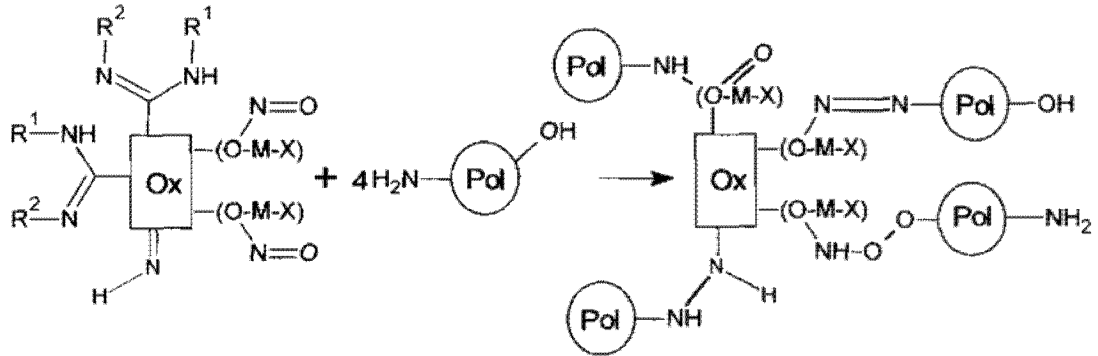
Înainte utilizării, compozitul se stabilizează morfochimic și morfofuncțional prin regenerare și spălări succesive, în vederea îndepărtării produșilor de reacție nedoriti și a grupărilor funcționale reticulate slab în structura sa de suprafață și de profunzime a compozitului. Compozitul rezultat este un material biodegradabil capabil să reticuleze local microorganismele, fără a le denatura structura funcțională intrinsecă. Mecanismele de reticulare, retenție, încapsulare și degradare ale microorganismelor au fost investigate prin microscopie electronică de scanare. În fig. 2 este ilustrat un caz tipic de reticulare nedistructivă, liberă, a florei bacteriene saprofite. Aceste investigații au demonstrat faptul că, în faza de reticulare, microorganismele rămân viabile din punct de vedere biologic. Ulterior, în faza de degradare, structura morfochimică și morfofuncțională a acestora este alterată, acestea fiind dezintegrate local și transformate în materie organică. Caracterul biodegradabil al compozitului este dat atât de structura sa funcțională înalt stabilizată, care nu generează compuși chimici străini sau toxici pentru mediul înconjurător, cât și structurii morfochimice native naturale. 31
33
35
37
39
41
43

Mecanismele generale, prezentate în schema 1 și, respectiv, în schema 2, descriu principalele interacții de reticulare, stabilite între suprafața poluanților biochimici (Po) și grupările funcționale situate pe suprafețele funcționalizate ale elementelor structurale al compozitului (Ox - componenta oxidică; C - celuloza; R^1, R^2 - radicali alifatici sau derivați ai 45
47

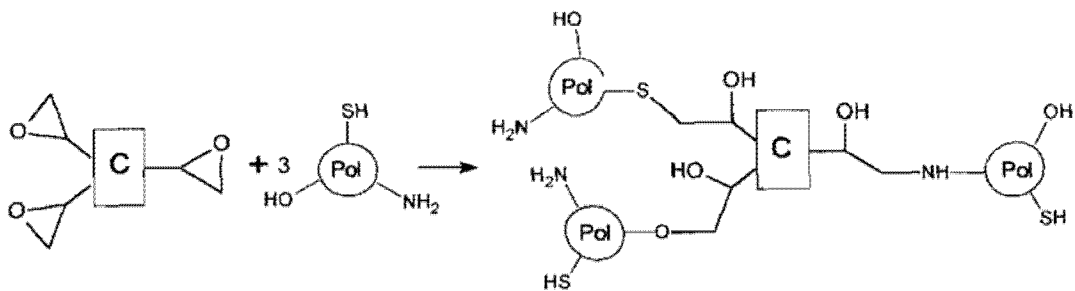
RO 127171 B1

1 acestora, de tipul C_nH_{2n+2} , C_nH_{2n} , C_nH_{2n-2} ($n = 1+6$), sau radicali aromatici (mono- și
3 polinucleari, conținând între 1 și 5 cicluri benzenice) și derivați ai acestora, proveniți din
5 structura organică a componentei principale).

7 Schema 1



21 Schema 2



31 Aceste mecanisme permit înglobarea microorganismelor și a compușilor acestora de
33 degradare în profunzimea structurii morfologice a compozitului. Ulterior, structurile
35 biochimice (microorganisme, produșii de metabolism biologic) sunt degradate și înglobate
37 prin procese locale, complexe, de reticulare, în acord cu mecanismele descrise în fig. 1.

39 În fig. 1, sunt prezentate principalele mecanisme de reticulare care conduc la
41 degradarea și înglobarea poluanților biologici și ale produșilor acestora de metabolism și de
43 degradare. Poluanții biochimici pătrund în structura compozitului pe calea '1', fiind reticulați
45 și degradați chimic, la nivelul suprafeței de contact, de către grupările funcționale '3' (epoxi),
47 '4' (alte tipuri de grupări funcționale), '5' (grupări funcționale de tip hidroxil). Structura mem-
branară, compozită, prezentată în fig. 3, este datorată componentelor structurale func-
ționalizate '6' (nano și microfibre de tip celulozic), '7' (mixturi oxidice funcționalizate - mixturi
oxidice acoperite cu fluoruri metalice) și '8' (magnetită funcționalizată), care stabilesc legături
de reticulare aleatorii, în acord cu mecanismele prezentate în schema 1 și în schema 2.

43 A fost observat faptul că procesele de degradare ale structurilor biochimice reticulate
45 sunt lente, fiind datorate atât degradării structurii macromoleculare de suprafață (indusă de
47 structura funcțională și de fluorurile metalice dopate), cât și proceselor de încapsulare, în
urma cărora, metabolismul și funcționalitatea structurilor biochimice reticulate sunt suprimate.
Degradarea lentă a compozitului încărcat cu poluanți asigură asimilarea selectivă, de către
mediul înconjurător, a compozitului și a structurilor macromoleculare degradate, încapsulate

RO 127171 B1

de acesta. Astfel, în fig. 2, sunt prezentate imagini ale microorganismelor reticulate de către compozitul obținut, datele experimentale fiind achiziționate prin microscopie electronică de scanare.

În tabelele 1 și 2, sunt prezentate datele obținute în urma filtrării a 200 ml de apă puternic contaminată și degradată chimic și biochimic, provenită de la o unitate de prelucrare a laptelui. Aceste date au fost achiziționate prin gaz cromatografie cuplată cu spectrometrie de masă (GC-MS). Apa contaminată a fost trecută printr-un filtru cu structură stratificată, în volume de câte 50 ml și în acord cu configurația de testare prezentată în fig. 3. După fiecare filtrare, au fost determinate concentrațiile relative, exprimate în număr de impulsuri înregistrate (nr. imp.) ale fiecărui poluant -GC-MS (c_r - R, c_r -P1, c_r -P2, c_r -P3, c_r -P4), precum și aria relativă a conținutului total de poluanți (tabelul 2, cr). Conform fig. 3, apa T, încărcată cu poluanți, difuzează prin stratul celulozic de acoperire '2', ajungând la stratul filtrant '3', constituit din compozitul funcționalizat obținut. La nivelul stratului filtrant '3', are loc reticularea și separarea poluanților, apa depoluată trece prin stratul celulozic de filtrare mecanică și protecție '4', apoi părăsește filtrul sub formă de apă depoluată '5'.

În fig. 4, este prezentată capacitatea integrală de depoluare a materialului compozit, funcționalizat, obținut, exprimată în concentrație relativă, în raport cu conținutul de impurități regăsit în faza '5' (fig. 3), în urma trecerii, prin statul de filtrare nealterat, a 50 ml de apă potabilă. Datele experimentale achiziționate arată faptul că apa potabilă conține impurități sau antrenează cantități mici de microfracții de material compozit funcționalizat. Comparativ, cantitatea totală de poluanți, separată prin reticulare, prezintă aceeași comportare analitică ca p-crezolul, restul poluanților decelabili sau parțial decelabili, prezentați în tabelul 2, fiind complet îndepărtați.

Datele experimentale prezentate în tabelele 1 și 2, precum și cele prezentate în fig. 4, demonstrează că, respectiv, compozitul funcționalizat obținut este capabil să separe complet poluanții (biologici, biochimici, produșii de metabolism bacterian) conținuți de apele contaminate.

Tabelul 1

Concentrațiile relative ale poluanților decelați/nedecelați în apă puternic degradată, provenită din industria laptelui, prin filtrare pe 58,6 g compozit funcționalizat (exprimate în număr de impulsuri înregistrate)

Poluanți decelați prin metoda GC-MS	crR (nr. impulsuri)	cr-P1 (nr. impulsuri)	crP2 (nr. impulsuri)	crP3 (nr. impulsuri)	crP4 (nr. impulsuri)
Fenil carbamat	5786268	-	-	-	-
p-crezol	28206310	-	3291097	2866582	4749335
5H-1 -piridină	9622808	-	-	-	-
N,N-dodecilamina	5710090	-	-	-	-
4 -metilindolină	2179991	-	-	-	-
heneicosan	589354	-	-	-	-
N[3[N-Azidiril]propiliden]3-dimetilaminopropilamina	1378132	-	-	-	-

RO 127171 B1

Tabelul 1 (continuare)

Poluanți decelați prin metoda GC-MS	crR (nr. impulsuri)	cr-P1 (nr. impulsuri)	crP2 (nr. impulsuri)	crP3 (nr. impulsuri)	crP4 (nr. impulsuri)
Acetat de ocatdecil	6770653	-	-	-	-
Ester izipropilic al acidului hexadecanoic	5107004	-	-	-	-
Octadecan amidă	6786347	-	-	-	-
Ester terț-butilic al acidului ocatdecanoic	7061859	-	-	-	-
(6E, 10E, 14E, 18E)-2,6,10,15,19,23-hexametiltetracos-2,6,10,14,18,22-hexenă	20340307	-	-	-	-
Regiune distinctă cu poluanți nedecelabili	198277663	-	-	-	-

Tabelul 2

Volum de apă depoluată (cm ³)	Concentrația relativă totală (cr) (unități de impulsuri)
0 (apă poluată)	6227542517
0 (apă potabilă filtrată)	2371295106
50	2494088578
100	1286801634
150	2164651861
200	5424524876

Se dau, în continuare, 5 exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1. *Funcționalizarea și stabilizarea chimică a mixturii de reziduuri oxidice.* 100 g de mixtură oxidică amorfă (RO) (SiO₂ (70,13%), Al₂O₃ (14,33%), Fe₂O₃ (4,36%), K₂O (2,78%), Na₂O (0,46%), MgO (0,87%), P₂O₅ (0,26%), TiO₂ (0,58%), CaO (0,87%), C(4%), Cl (0,019%), alți oxizi în cantități neglijabile) este tratată cu un volum, egal cu greutatea sa, de soluție acid azotic (20%), timp de 30 min. După efectuarea tratamentului, mixtura se separă și se spală cu apă distilată, astfel încât pH-ul suspensiei (4%) să fie 7...8. Mixtura spălată este tratată cu un volum, egal cu greutatea sa, de soluție BrCN (sau HCN), timp de 150 min, la pH ajustat la 12. După funcționalizarea cu BrCN, mixtura se separă și se spală cu apă distilată, astfel încât pH-ul suspensiei (4%) să fie 7...8.

Exemplul 2. *Funcționalizarea reziduurilor celulozice.* Un kilogram de hârtie reciclată (RC) este fiartă cu un volum de apă distilată egal cu greutatea sa, timp de 60 min, după care este separată și spălată cu același volum de apă. Reziduul celulozic degradat se adaugă unui amestec de acetonă cu dimetil sulfoxid (acetonă : DMSO = 6:4), în care se adaugă 150 ml de epiclorhidrină și se ajustează pH-ul la 12, cu hidroxid de sodiu. Reacția de funcționalizare decurge timp de 60 min, la temperatura de 60°C.

RO 127171 B1

Exemplul 3. *Obținerea fracției de reziduuri oxidice acoperite cu film polimeric de tip MgF_xO_y .* Au fost obținute 10 g de $MgF_{13}O_{0,7}$ ((F-Mg-O-)·nH₂O) (MFO) din 46 ml acetat de magneziu (50%) prin tratare cu 15 ml HF, la temperatura camerei, în mediu apos (100 ml amestec de reacție). La 1000 g reziduu oxidic, funcționalizat conform exemplului 1, se adaugă 1000 ml soluție de gel (15...20% gel dizolvat), la temperatura camerei, cu pH-ul ajustat la 12, timp de 60 min. Reziduul funcționalizat se separă și se spală cu un volum de apă distilată egal cu greutatea sa, astfel încât pH-ul suspensiei 4% să fie adus la valoarea 7...6.

Exemplul 4. *Compozitarea și obținerea materialului compozit, biodegradabil, cu eficiență ridicată de încapsulare, degradare și separare a poluanților biologici.* Se formează un amestec al componentelor funcționalizate din exemplul 1, exemplul 2 și exemplul 3, în proporțiile RO:RC:MFO = 1:2:0.02. Se ajustează pH-ul amestecului la 12, cu NaOH (ajustarea este dinamică, întrucât compozitarea, chiar în cazul repetării pe același material, depinde de o mulțime de alți factori aleatorii, incontrollabili: timpul până la compozitare, variații de temperatură, gradul de maturare al funcționalizării etc., reacția lăsându-se să decurgă timp de 5 h, în condiții de agitare blândă. După finalizarea reacției, se separă suspensia solidă obținută (MCB) și se spală cu apă distilată, astfel încât pH-ul suspensiei (4%) să fie 7...8.

Exemplul 5. *Obținerea filtrelor de depoluare.* Suspensia MCB concentrată se depune între două straturi de hârtie poroasă, în acord cu fig. 3, astfel încât grosimea stratului de hârtie să reprezinte 10% din grosimea stratului activ de suspensie MCb încapsulat. Cele două straturi de hârtie sunt acoperite cu o plasă fibrilară, în funcție de aplicația cerută, aceasta trebuind să fie suficient de rezistentă pentru a asigura integritatea mecanică a stratului filtrant obținut.

Revendicări

1
3 1. Material compozit, polifuncționalizat, biodegradabil, utilizat pentru degradarea
4 poluanților biologici și a produșilor de metabolism ai acestora din apele de suprafață,
5 **caracterizat prin aceea că** este format din patru componente structurale:

6 - o componentă structurală, principală, constituită din minereu de tip Shungit, cu o
7 pondere de 5...15% în greutate;

8 - nanoparticule de magnetită, cu o pondere de maximum 5% în greutate;

9 - reziduuri oxidice, acoperite cu film polimeric de tip MgF_xO_y , cu o pondere în
10 compozit de maximum 1%;

11 - material polimeric, biodegradabil, celulozic, selectat dintre hârtie sau acetat de
12 celuloză, cu o pondere în compozit de maximum 85% în greutate.

13 2. Material compozit, polifuncționalizat, biodegradabil, conform revendicării 1,
14 **caracterizat prin aceea că**, respectiv, componenta structurală principală este constituită
15 din mixturi de oxizi metalici, oxizi nemetalici, fracții organice înglobate, structuri oxo-
16 halogenate de tipul $-O_m-M_n-X_o$, în care X este halogen, M este selectat dintre Fe, Al, Na, Mg,
17 Ti, Ca, Ba, V, Cr, Mn, Si, P, C, m , n și o reprezintă fracții procentuale ale elementelor chimice
18 O, M și X, regăsite în structura morfochimică a oxizilor componenți ai mixturii.

19 3. Material compozit, polifuncționalizat, biodegradabil, conform revendicării 1, **carac-**
20 **terizat prin aceea că**, respectiv, componenta structurală principală prezintă o structură
21 funcțională, biodegradabilă, constituită din grupări funcționale cu conținut ridicat de azot,
22 legate stabil pe suprafața nanostructurilor purtător:

23 - prin legături de hidrogen, de tipul $NH_mY_n \rightarrow H$, în care Y_n poate fi o grupare -OH, Cl,
24 Br, sau un radical R, grupări aminate, sau un ion metalic M;

25 - cu apă liberă, forme ionizate ale apei sau apă de hidratare, reticulată în structura
26 de suprafață și de profunzime, prin legături de tipul $N^+X_m-OH^{+n}$, în care $i = 0, 1$, $j = 1...3$, n
27 = 0...2, NH_3^+ , M-CN, M-C(R) = NH, M-C(R₁)(R₂)-NH₂, în care R, R₁, R₂ pot fi radicali alifatici
28 sau derivați ai acestora, de tipul C_nH_{2n+2} , C_nH_{2n} , C_nH_{2n-2} cu $n = 1...6$, sau radicali aromatici
29 mono- și polinucleari, care conțin 1 până la 5 cicluri benzenice și derivați ai acestora.

30 4. Material compozit, polifuncționalizat, biodegradabil, conform revendicării 1,
31 **caracterizat prin aceea că**, respectiv, componenta structurală principală prezintă o structură
32 funcțională, biodegradabilă, constituită din grupări funcționale oxo-metalo-halogenate, $(-O-M-$
33 $X)^{nt}$, polimeri oxo-metalo-halogenati $(-O-M-X)^{m+}_x(-O-M-X)^{n+}_y$, în care x și y reprezintă diferite
34 fracții oxo-metalo-halogenate de compozitare și polimerizare, a căror valoare este cuprinsă
35 între 0 și 1, astfel încât $x = 0$ sau 1, $y = 0$ sau 1 și $x + y = 1$, $=C-NX_mY_n$, NX_mY_n ; $C^{m+}N^{n+}X_o$, în
36 care $n+m = 5$, X și Y = H, -OH, Cl, Br, I, grupări aminate sau mixturi de tipul -O-M, $(-O-M-X)^{nt}$,
37 -O-M-X sau -M-X ale metalelor prezente în compoziția componentei structurale principale.

38 5. Material compozit, polifuncționalizat, biodegradabil, conform revendicării 1,
39 **caracterizat prin aceea că** nanoparticulele de magnetită sunt funcționalizate aldehydic.

40 6. Material compozit, polifuncționalizat, biodegradabil, conform revendicării 1,
41 **caracterizat prin aceea că** fluorurile metalice, depuse pe suprafața nanoparticulelor de
42 oxizi, sunt selectate dintre MgF_2 , MgF_mO_n , în care m și n reprezintă rapoarte de substituție
43 cristalină, a căror pondere, în structura morfochimică a oxofluorurii de magneziu, este
44 cuprinsă între 0 și 1, astfel încât $m = 0$ până la 2, $n = 0$ sau 1 și $m + n = 2$.

45 7. Material compozit, polifuncționalizat, biodegradabil, conform revendicării 1,
46 **caracterizat prin aceea că**, respectiv, componenta celulozică a compozitului biodegradabil
47 prezintă o morfostructură fibrilară structurată nano- și micrometric.

RO 127171 B1

8. Procedeu de obținere a materialului compozit, polifuncționalizat, biodegradabil, definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** acesta cuprinde următoarele etape: 1
- funcționalizarea și stabilizarea chimică a unui amestec oxidic amorf cu o soluție de acid azotic 20%, timp de 30 min, separarea și spălarea cu apă distilată până la un pH de 7...8, 3
 - tratarea cu soluție de cianură de brom 5% sau acid cianhidric, timp de 150 min, aducerea pH-ului la o valoare de 12, urmată de separarea amestecului și spălarea suspensiei cu apă distilată până la pH de 7...8; 5
 - funcționalizarea reziduurilor celulozice, prin fierberea acestora, timp de 60 min, cu un volum de apă distilată egal cu greutatea reziduurilor, urmată, după separare și spălare, de amestecarea reziduului celulozic, obținut, cu un amestec de acetonă și dimetil sulfoxid, într-un raport în greutate de 6:4, la care se adaugă epiclorhidrină 15%, și, după reglarea pH-ului la 12, cu hidroxid de sodiu, amestecul se menține 60 min, la o temperatură de 60°C; 7
 - obținerea unei fracții de reziduuri oxidice, acoperite cu film polimeric de tip MgF_xO_y , prin amestecarea reziduului funcționalizat, obținut anterior, cu o soluție de gel polimeric de tip MgF_xO_y , cu concentrație 15...20%, la un raport de 1:1, la temperatura camerei, timp de 60 min, urmată de separarea reziduului funcționalizat, spălarea cu apă distilată până la obținerea unei suspensii cu concentrație de 4% cu un pH de 7...8; 9
 - amestecarea componentelor obținute anterior într-un raport amestec oxidic amorf : reziduuri celulozice : reziduuri oxidice acoperite cu film polimeric într-un raport în greutate de 1:2:0,02, aducerea amestecului de reacție la pH = 12 și apoi se lasă reacția să aibă loc timp de 5 h, sub agitare blândă, după care se separă suspensia solidă, materialul biocompozit, biodegradabil, și se spală cu apă distilată până la un pH de 7...8. 11
- 13
- 15
- 17
- 19
- 21

(51) Int.Cl.
B01J 20/06 (2006.01),
C02F 3/04 (2006.01),
B01D 3/04 (2006.01)

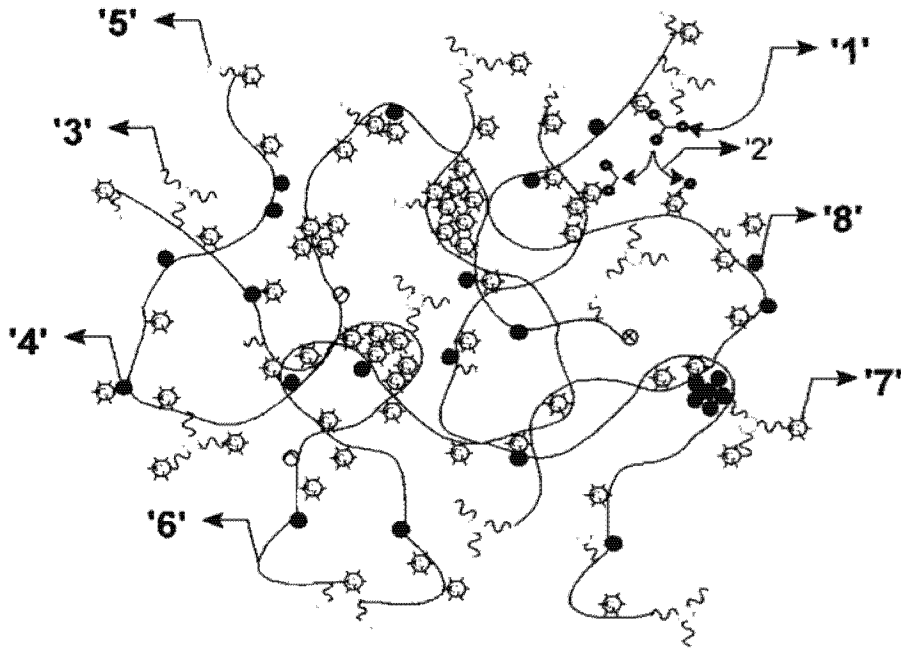


Fig. 1

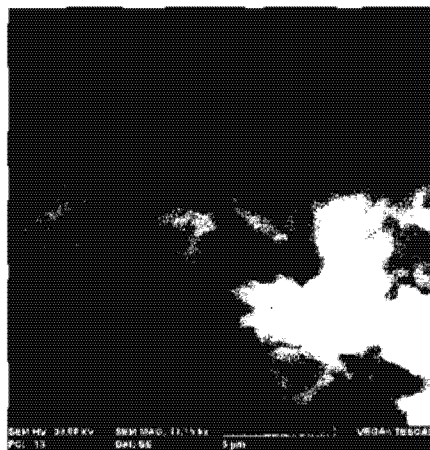


Fig. 2

(51) Int.Cl.
B01J 20/06 (2006.01);
C02F 3/04 (2006.01);
B01D 3/04 (2006.01)

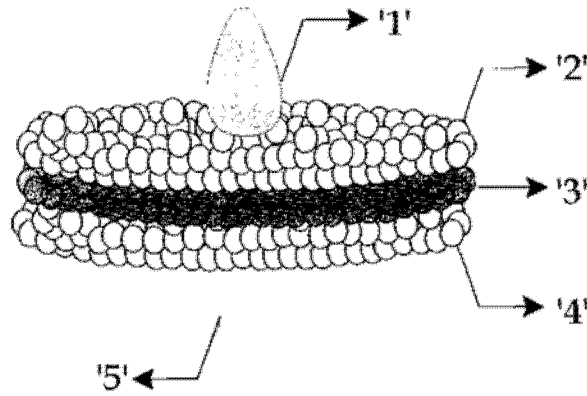


Fig. 3

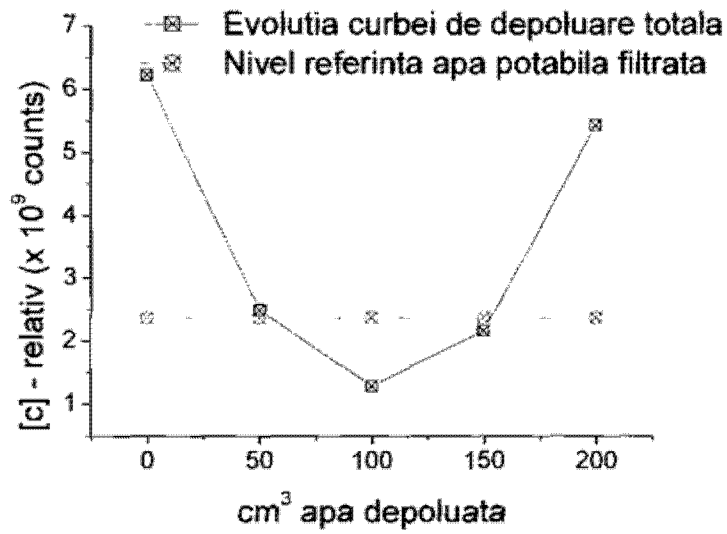


Fig. 4



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 345/2013