



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

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

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

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

(71) Solicitant:
• **ASCLEPIUS 2008 SRL,**
STR. GHEORGHE ȘERBAN NR. 93,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• **IODACHE PETRIȘOR ZAMORA,**
STR.ALEXANDRU OBREGIA NR.8,
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,
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

(54) **MATERIAL COMPOZIT POLIFUNCȚIONALIZAT
BIODEGRADABIL, PROCEDEU DE PREPARARE A
ACESTUIA ȘI UTILIZAREA SA PENTRU DEPOLUAREA
APELOR UZATE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material nanocompozit poli-funcționalizat, la un procedeu de preparare a acestuia, utilizat pentru obținerea unor filtre biodegradabile, pentru depoluarea apelor uzate. Materialul conform invenției este constituit dintr-un amestec de oxizi metalici, oxizi nemetalici, fracții organice înglobate, opțional 5% nanoparticule de magnetită, 1% fluoruri metalice depuse pe suprafața fracțiilor oxidice, și un material polimeric biodegradabil, din clasa celulozelor. Procedeu conform invenției constă din funcționalizarea și stabilizarea chimică a mixturii oxidice și a reziduurilor

celulozice, în obținerea și depunerea straturilor de fluoruri metalice, pe suprafața nanostructurilor oxidice, precum și în compozitarea elementelor structurale funcționalizate ale materialului, la un pH bazic, timp de 5 h, materialul nanocompozit polifuncționalizat obținut fiind biodegradabil, capabil să separe, să încapsuleze și să degradeze complet poluanții biologici și produșii lor de metabolism din apele uzate.

Revendicări: 8
Figuri: 4



MATERIAL COMPOZIT POLIFUNCȚIONALIZAT BIODEGRADABIL, PROCEDEU DE PREPARARE A ACESTUIA ȘI UTILIZAREA SA PENTRU DEPOLUAREA APELOR UZATE

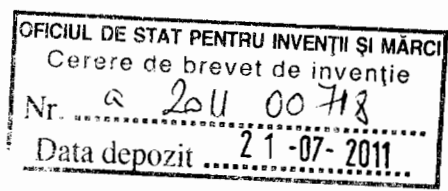
Invenția se referă la un material compozit polifuncționalizat biodegradabil, capabil să separe, încapsuleze și să degradeze complet poluanții biologici și produșii lor de metabolism prezenți în apele de suprafață la un procedeu preparare a acestuia și la utilizarea sa pentru obținerea unor filtre pentru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

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

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

Reciclarea compușilor utilizabili reprezintă scopul principal 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 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 din procedeele și modelele de depoluare precizate de literatura de specialitate sunt dedicate metodelor particulare de rezolvare ale problemelor precizate anterior [2. Agarwal, 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-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, Bioresource Technol., 97(9):1061-85;].

În pofida multor cercetări avansate în domeniul tratării apelor reziduale, problema îndepărtării poluanților biologici și a poluanților organici oscilează în jurul procedeele deja elaborate, fundamentate pe conceptele de tratare secundară și terțiară a apelor reziduale. Astfel, se cunosc tehnologi oxidative sunt costisitoare, produșii de degradare poluând în continuare apa [21. Gogate, P.R., Pandit AB., 2004. A review of imperative





technologies 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., 2004. Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes – a review, Int. J., 6 (3):222-230;].

Flocularea și coagularea [23. *Cheremisinoff, N.P., 2002. Handbook of water and wastewater treatment technologies, Butterworth-Heinemann, Boston, 2002;*

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

Clorinarea este de asemenea utilizată în tratarea apelor poluate organic, însă efectele sale secundare sunt bine cunoscute, un număr semnificativ de poluanți fiind degradați și transformați în alți compuși cu toxicitate și efecte asemănătoare.

Tehnologiile microbiologice [26. *Tedder, D.W., Pohland, F.G., 1990. Emerging Technologies in Hazardous Waste Management, ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 1990;] și tehnologiile fotocatalitice [27. *Savage, N., Diallo, M., Duncan, J., Street, A., Sustich, R., 2009. Nanotechnology applications for clean water, William Andrew Inc., Norwich, 2009; 28. Hashimoto, K., Irie, H., Fujishima A., 2005. TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects, Japanese Journal of Applied Physics, 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.**

De asemenea se cunosc materialele membranare [29. *Cassano, A., Molinari, R., Romano, M., Drioli, E., 2001. Treatment of aqueous effluents of the leather industry by membrane processes: A review, Journal of Membrane Science, 181 (1):111-126;] utile pentru epurarea apelor uzate.*

Materialele nanostructurate și materialele funcționalizate polivalent, precum și materialele funcționalizate adsorbante [30. *Gómez-Romero, P., Sanchez, C., 2004, Functional Hybrid Materials, WILEY-VCH, Weinheim, 2004.], 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.

Din brevetul **RO 78652** se cunoaște un procedeu de epurare a apelor reziduale în pat mixt de schimbători de ioni.

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 Mg²⁺ și Mn²⁺.

Randamentul și eficiența sunt printre principalii factori care limitează metodele și tehnicile actuale de depoluare organică a apelor de suprafață. Multe din tehnologii elaborate sunt specifice anumitor tipuri de poluanți, conducând la îngreunarea proceselor de depoluare și la creșterea costurilor implicate.

Procedeele clasice de depoluare (clorinare, floculare, 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.

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.

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 lor de metabolism prezenți în apele de suprafață.

Soluția la această problemă constă în realizarea unui material compozit polifuncționalizat pe bază de reziduuri reziduurilor 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.

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

a. componenta structurală principală având o pondere de 15÷5 grame de gume amestec oxidic la 100 de grame de compozit de depoluare biochimică, constituită din mixturi de oxizi 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 grame halogen la 100 de grame de amestec oxidic; M are o pondere cuprinsă între 0 și 90 de grame de Fe, Al, Na, Mg, Ti, Ca, Ba, V, Cr, Mn, Si, P, C, etc., la 100 de grame de amestec oxidic; O are o pondere cuprinsă între 0 și 70 de grame de oxigen la 100 de grame de amestec oxidic (caracterizează gradul de oxidare, sau conținutul de oxizi); m, n, o reprezintă fracții procentuale ale elementelor chimice O, M, X regăsite în structura morfochimică a oxizilor componenți ai mixturii;

b. opțional - nanoparticule de magnetită cu o pondere în compozit: de max. 5% în greutate;

c. fluoruri metalice depuse pe suprafața nanoparticulelor fracției oxidice sub formă de strat de acoperire cu grosimea de ordinul nanometrilor cu o pondere în compozit de max. 1% părți în greutate;

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

Într-un alt aspect preferat al invenției componenta structurală principală prezintă o structură funcțională biodegradabilă constituită din grupări funcționale cu conținut ridicat de azot legate stabil pe suprafața nanostructurilor purtător: legături de hidrogen de tipul $NH_m Y_n \rightarrow H$ (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 apă de hidratare reticulate în structura de suprafață și de profunzime, de tipul $N^{+i} X_m \rightarrow OH^{+n}_j$ ((i = 0,1, j = 1÷3, n = 0÷2); NH^+_3 ; M-CN; M-C(R)=NH; M-C(R₁)(R₂)-NH₂; (unde R, R₁, R₂ pot fi radicali alifatici sau derivați ai acestora, de tipul C_nH_{2n+2}, C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2} (n = 1 ÷ 6), sau radicali aromatici (mono- și polinucleari, conținând între 1-5 cicluri benzenice) și derivați ai acestora, proveniți din structura organică a componentei principale)

Într-un alt aspect preferat al invenției componenta structurală principală prezintă o structură funcțională biodegradabilă constituită din grupări funcționale oxo-metalo-

halogenate, $(-O-M-X)^{n+}$ (de tipul mixturilor oxo-metalo-halogenate cu sarcină electrică); $(-O-M-X)^{m+}(-O-M-X)^{n+}_y$ (polimeri oxo-metalo-halogenati cu sarcină electrică; x, y - diferite fracții oxo-metalo-halogenate de compozitare și polimerizare, a căror pondere poate fi cuprinsă între 0 și 1, după cum urmează: $x = 0 \div 1$, $y = 0 \div 1$, $x + y = 1$); $=C-NX_mY_n$; $C^{m+}N^{n+}X_o$ ($n + m = 5$; X, Y = H, -OH, Cl, Br, I, grupări aminate (grupări organice cu conținut 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).

Într-un alt aspect preferat al invenției nanoparticulele de magnetită sunt funcționalizate aldehydic.

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

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

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

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 de minute, 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 minute, 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,

Etapa 2- se funcționalizează reziduurile celulozice prin fierberea hârtiei reciclate (RC) cu un volum de apă distilată egal cu greutatea sa, timp de 60 de minute, după care este separată și spălată cu același volum de apă, reziduul celulozic degradat se adaugă unui amestec de acetonă cu dimetil sulfoxid (acetona: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 de minute la temperatura de 60°C,

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 reziduu 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 de minute, în continuare reziduu 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,

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 ore, 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.

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.

Aplicarea invenției prezintă următoarele avantaje:

- Obținerea unor materiale ieftine de depoluare biochimică, prin valorificarea deșeurilor de natură oxidică și a celor celulozice.
- Obținerea unor materiale biodegradabile care generează impact pozitiv asupra mediului, acestea putând fi redacte circuitului natural sub formă de îngrășăminte semiartificiale.
- Obținerea avantajoasă a unor materiale de depoluare biochimică cu randamente și eficiență ridicate de depoluare biochimică.
- Obținerea avantajoasă a unor materiale de depoluare biochimică care să fie capabile să separe spectre largi de poluanți.

- Compozitul funcționalizat poate fi modelat sub diferite forme aplicative, în funcție de cerințe și necesitățile pieței, sau în funcție de specificitatea aplicației, după cum urmează:
 - pulbere fină biodegradabilă, dispersabilă pe suprafețe întinse de ape poluate biochimic;
 - 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.
- Minimizarea costurilor de stocare și valorificare ale deșeurilor de depoluare rezultate.
- Obținerea de profit economic ca urmare a activităților de comercializare a materialelor/produselor de depoluare rezultate în urma proceselor de valorificare a deșeurilor.
- Obținerea de profit economic în urma realizării unor produse cu valoare ridicată, ca urmare a îmbogățirii deșeurilor de depoluare rezultate și transformării lor în materiale biodegradabile superioare, în vederea utilizării în agricultură sau pentru remodelarea fertilității solului.

Figura 1 redă principalele mecanisme de reticulare care conduc la degradarea și înglobarea poluanților biologici și ale produșilor lor de metabolism și de degradare.

Figura 2 redă un caz tipic de reticulare nedistructivă liberă a florei bacteriene saprofite.

Figura 3 configurația de testare a unui filtru cu structură stratificată.

Figura 4 prezintă capacitatea integrală de depoluare a materialului compozit funcționalizat obținut, exprimată în concentrație relativă, în raport cu conținutul de impurități regăsit în faza '5' (figura 3), în urma trecerii prin statul de filtrare nealterat, a 50 ml de apă potabilă.

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 depoluare a suprafețelor cu întindere mare, prin dispersare. Obținerea compozitului sub formă de suspensie concentrată, favorizează depunerea sa sub formă

de filtre 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 pe diferite matrici suport, care să le confere rezistența dorită.

Compozitul integrează în structura sa patru componente structurale, după cum urmează: **a.** componenta structurală principală având o pondere de 15÷5 grame de grame amestec oxidic la 100 de grame de compozit de depoluare biochimică, constituită din mixturi de oxizi 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 grame halogen la 100 de grame de amestec oxidic; M are o pondere cuprinsă între 0 și 90 de grame de Fe, Al, Na, Mg, Ti, Ca, Ba, V, Cr, Mn, Si, P, C, etc., la 100 de grame de amestec oxidic; O are o pondere cuprinsă între 0 și 70 de grame de oxigen la 100 de grame de amestec oxidic (caracterizează gradul de oxidare, sau conținutul de oxizi); m, n, o reprezintă fracții procentuale ale elementelor chimice O, M, X regăsite în structura morfochimică a oxizilor componenți ai mixturii; **b. opțional** - nanoparticule de magnetită (pondere în compozit: max. 5%); **c.** fluoruri metalice depuse pe suprafața nanoparticulelor fracției oxidice sub formă de strat de acoperire cu grosimea de ordinul nanometrilor (pondere în compozit: max. 1%); **d.** material polimeric biodegradabil din clasa celulozelor (hârtie, acetat de celuloză, etc.) (pondere în compozit: până la 85 %).

Fiecare componentă structurală din cadrul compozitului biodegradabil funcționalizat, 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, proteine organice, produși de metabolism bacteriologic sau viral, etc), după cum urmează:

1. Componenta structurală principală prezintă o structură funcțională biodegradabilă constituită din grupări funcționale cu conținut ridicat de azot, sau oxo-metalohalogenate, legate stabil pe suprafața nanostructurilor purtător: $NX_mY_n \rightarrow H$ (legături de hidrogen); $N^+X_m \rightarrow OH^{+n}$ ((i = 0,1, j = 1÷3, 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-C(R)=NH; M-C(R₁)(R₂)-NH₂; $(-O-M-X)^{n+}$ (mixturi oxo-metalohalogenate cu sarcină electrică); $(-O-M-X)^{m+}_x(-O-M-X)^{n+}_y$ (polimeri oxo-metalohalogați cu sarcină electrică; x, y - diferite fracții oxo-metalohalogenate 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).

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

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.

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 lor în condiții de siguranță.

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.).

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

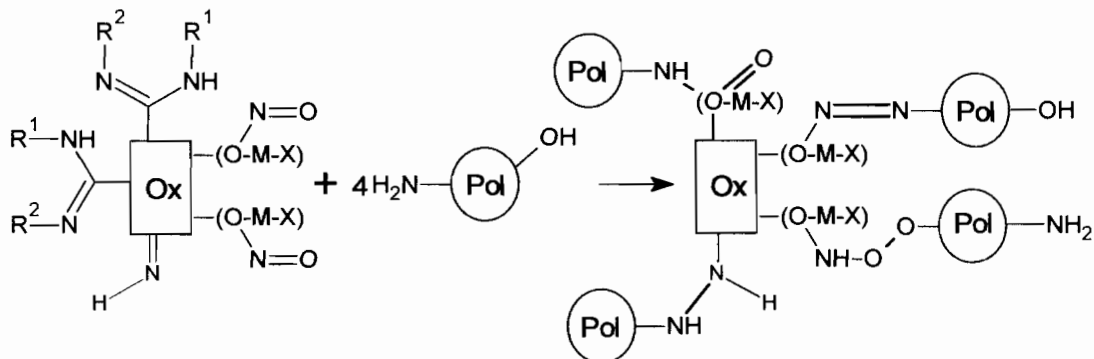
4. Componenta celulozică a compozitului biodegradabil de depoluare prezintă morfostructură fibrilară structurată nano- și micro-metric. Această componentă structurală prezintă funcționalitate multiplă, fiind capabilă să: a. găzduiască restul componentelor structurale (fracția oxidică, magnetită, fluoruri 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.

Înainte de utilizare, compozitul se stabilizează morfochimic și morfofuncțional prin regenerare și spălări succesive în vederea îndepărtării produșilor de reacție nedorțiți 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

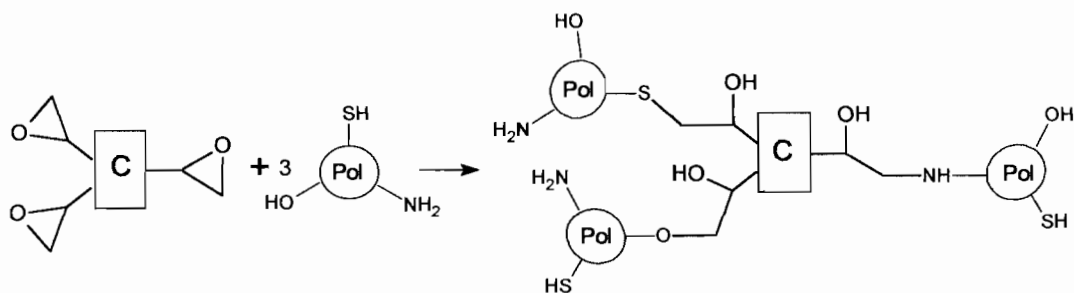
investigate prin microscopie electronică de scanare. În figura 2 este ilustrat un caz tipic de reticulare nedistructivă liberă a florei bacteriene saprofite. Aceste investigații au demonstrat faptul că, în faza de reticulare, microorganismele rămân viabile din punct de vedere biologic. Ulterior, în faza de degradare, structura lor morfochimică și morfofuncțională 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.

Mecanismele generale prezentate în Schema 1 și respectiv în Schema 2 descriu principalele interacții de reticulare stabilite între suprafața poluanților biochimici (Pol) și grupările funcționale situate pe suprafețele funcționalizate ale elementelor structurale al compozitului (Ox – componenta oxidică; C – celuloza; R¹, R² - radicali alifatici sau derivați ai acestora, de tipul C_nH_{2n+2}, C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2} (n = 1 + 6), sau radicali aromatici (mono- și polinucleari, conținând între 1-5 cicluri benzenice) și derivați ai acestora, proveniți din structura organică a componentei principale).

Schema 1



Schema 2



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

În figura 1 sunt prezentate principalele mecanisme de reticulare care conduc la degradarea și înglobarea poluanților biologici și ale produșilor lor de metabolism și de degradare. Poluanții biochimici pătrund în structura compozitului pe calea '1', fiind reticulați și degradați chimic la nivelul suprafeței de contact de către grupările funcționale '3' (epoxi), '4' (alte tipuri de grupări funcționale), '5' (grupări funcționale de tip hidroxil). Structura membranară compozită prezentată în figura 3 este datorată componentelor structurale funcționalizate '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.

A fost observat faptul că, procesele de degradare ale structurilor biochimice reticulate sunt lente, fiind datorate, atât degradării structurii macromoleculare de suprafață (indusă de 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 de acesta. Astfel, în figura 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 figura 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 (tabel

2, c_r). Conform figurii 3, apa '1' 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 figura 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' (figura 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 figura 4, demonstrează că, compozitul funcționalizat obținut este capabil să separe complet poluanții (biologici, biochimici, produși de metabolism bacterian) conținuți de apele contaminate.

Tabelul 1 – Concentrațiile relative ale poluanților decelați/nedecelați în apa puternic degradată provenită din industria laptelui, prin filtrare pe 58.6 grame compozit funcționalizat (exprimate în număr de impulsuri înregistrate)

Poluanți decelați prin metoda GC-MS	c _r -R (nr. imp.)	c _r -P1 (nr. imp.)	c _r -P2 (nr. imp.)	c _r -P3 (nr. imp.)	c _r -P4 (nr. imp.)
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	-	-	-	-
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-hexametiltetracosan-2,6,10,14,18,22-	20340307	-	-	-	-

hexenă					
Regiune distinctă cu poluanți nedecelabili	198277663	-	-	-	-

Tabel 2	
Volum de apă depoluată (cm ³)	Concentrația relativă totală (c _r) (unitați de impulsuri)
0 (apă poluată)	6227542517
0 (apă potabilă filtrată)	2371295106
50	2494088578
100	1286801634
150	2164651861
200	5424524876

Exemple

Exemplul 1 - Funcționalizarea și stabilizarea chimică a mixturii de reziduuri oxidice

100 de grame 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 de minute. 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 minute, 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 de minute, după care este separată și spălată cu același volum de apă. Reziduu celulozic degradat se adaugă unui amestec de acetona cu dimetil sulfoxid (acetona: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 de minute la temperatura de 60°C.

Exemplul 3- Obținerea fracției de reziduuri oxidice acoperite cu film polimeric de tip MgF_xO_y

Au fost obținute 10 grame de $MgF_{1.3}O_{0.7}$ ((F-Mg-O)·nH₂O) (MFO) din 46 mililitrii acetat de magneziu (50%) prin tratare cu 15 mililitrii HF, la temperatura camerei, în mediu apos (100 ml amestec de reacție). La 1000 grame 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 de minute. Reziduu 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.

Exemplul 4 - Compoziția 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 compoziția. chiar în cazul repetării pe același material. depinde de o multitudine de alți factori aleatorii. incontrollabili: timpul până la compoziție. variații de temperatură. gradul de maturare al funcționalizării. etc.). reacția lăsându-se să decurgă timp de 5 ore. 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 deobuiare

Suspensia MCB concentrată se depune între două straturi de hârtie poroasă. în acord cu figura 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.

REVEDICĂRI

1. Material compozit polifuncționalizat biodegradabil **caracterizat prin aceea că** are o structură formată din patru componente structurale, după cum urmează:

a. componenta structurală principală având o pondere de 15÷5 grame de gume de amestec oxidic la 100 de grame de compozit de depoluare biochimică, constituită din mixturi de oxizi 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 grame halogen la 100 de grame de amestec oxidic; M are o pondere cuprinsă între 0 și 90 de grame de Fe, Al, Na, Mg, Ti, Ca, Ba, V, Cr, Mn, Si, P, C, etc., la 100 de grame de amestec oxidic; O are o pondere cuprinsă între 0 și 70 de grame de oxigen la 100 de grame de amestec oxidic (caracterizează gradul de oxidare, sau conținutul de oxizi); m, n, o reprezintă fracții procentuale ale elementelor chimice O, M, X regăsite în structura morfochimică a oxizilor componenți ai mixturii;

b. opțional - nanoparticule de magnetită cu o pondere în compozit: de max. 5% în greutate;

c. fluoruri metalice depuse pe suprafața nanoparticulelor fracției oxidice sub formă de strat de acoperire cu grosimea de ordinul nanometrilor cu o pondere în compozit de max. 1% părți în greutate;

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

2. Material compozit polifuncționalizat biodegradabil conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** componenta structurală principală prezintă o structură funcțională biodegradabilă constituită din grupări funcționale cu conținut ridicat de azot legate stabil pe suprafața nanostructurilor purtător: legături de hidrogen de tipul $NH_mY_n \rightarrow H$ (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 apă de hidratare reticulate în structura de suprafață și de profunzime, de tipul $N^{+i}X_m \rightarrow OH^{+n}_j$ ((i = 0,1, j = 1÷3, n = 0÷2); NH^+_3 ; M-CN; M-C(R)=NH; M-C(R₁)(R₂)-NH₂; (unde R, R₁, R₂ pot fi radicali alifatici sau derivați ai acestora, de tipul C_nH_{2n+2} , C_nH_{2n} , C_nH_{2n-2} (n = 1 ÷ 6), sau radicali aromatici (mono- și polinucleari, conținând între 1-

5 cicluri benzenice) și derivați ai acestora, proveniți din structura organică a componentei principale)

3. Material compozit polifuncționalizat biodegradabil conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** componenta structurală principală prezintă o structură funcțională biodegradabilă constituită din grupări funcționale oxo-metalo-halogenate, $(-O-M-X)^{n+}$ (de tipul mixturilor oxo-metalo-halogenate cu sarcină electrică); $(-O-M-X)^{m+}_x(-O-M-X)^{n+}_y$ (polimeri oxo-metalo-halogenati cu sarcină electrică; x, y - diferite fracții oxo-metalo-halogenate de compozitare și polimerizare, a căror pondere poate fi 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, Y = H, -OH, Cl, Br, I, grupări aminate (grupări organice cu conținut 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).

4. Material compozit polifuncționalizat biodegradabil conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** nanoparticulele de magnetită sunt funcționalizate aldehydic.

5. Material compozit polifuncționalizat biodegradabil conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** fluorurile metalice depuse pe suprafața nanoparticulelor de oxizi sunt selectate dintre: MgF_2 , MgF_mO_n (m, n – rapoarte de substituție cristalină, a căror pondere în structura morfochimică a oxofluorurii de magneziu poate fi cuprinsă între 0 și 1, după cum urmează: $m = 0 \div 2$, $n = 0 \div 1$, $m + n = 2$)

6. Material compozit polifuncționalizat biodegradabil conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** componenta celulozică a compozitului biodegradabil de depoluare prezintă morfostructură fibrilară structurată nano- și micro-metric.

7. Procedeu de preparare a materialului compozit definit în revendicarea 1 caracterizat prin aceea că constă din următoarele etape

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 de minute, 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 2% (sau HCN), timp de 150 minute, 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,

Etapa 2- se funcționează reziduuri celulozice prin fierberea hârtiei reciclate (RC) cu un volum de apă distilată egal cu greutatea sa, timp de 60 de minute, după care este separată și spălată cu același volum de apă, reziduu celulozic degradat se adaugă unui amestec de acetonă cu dimetil sulfoxid (acetonă:DMSO = 6:4), în care se adaugă 15% de epiclorhidrină și se ajustează pH-ul la 12 cu hidroxid de sodiu, amestecul se menține timp de 60 de minute la temperatura de 60°C,

Etapa 3 Se prepară o fracție de reziduuri oxidice acoperite cu film polimeric de tip MgF_xO_y (MFO) care se obține din acetat de magneziu tratat cu NaF în exces de 20-30%, față de raportul molar teoretic, la temperatura camerei, în mediu apos, la reziduu 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 de minute, în continuare reziduu 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,

Etapa 4- se compozitează componentele funcționalizate din etapa 1, etapa 2 și etapa 3, prin formarea unui amestec de mixtură oxidică amorfă: reziduuri celulozice: reziduuri oxidice acoperite cu film polimeric la un raport de 1:2:0,02, se aduce pH-ul amestecului la 12, reacția lăsându-se să decurgă timp de 5 ore, în condiții de agitare blândă, după care se separă suspensia solidă obținută de material compozit biodegradabil și se spală cu apă distilată, astfel încât pH-ul suspensiei (4 %) să fie 7-8.

8. 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 de material compozit biodegradabil încapsulat, cele două straturi de hârtie se acoperă cu o plasă fibrilară suficient de rezistentă pentru a asigura integritatea mecanică a stratului filtrant obținut.

Desene

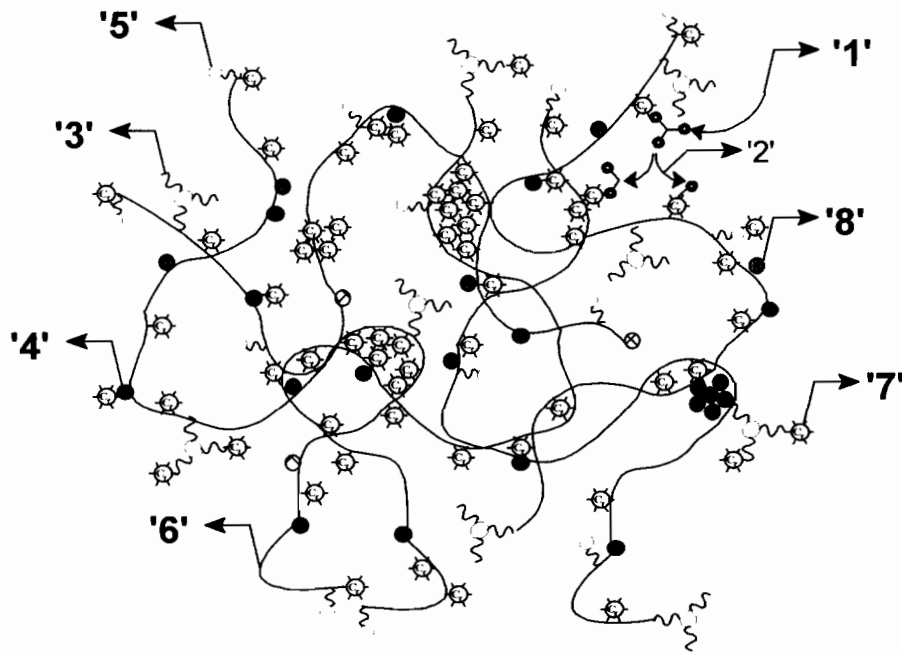


Figura 1 Principalele mecanisme de reticulare care conduc la degradarea și înglobarea poluanților biologici și ale produșilor lor de metabolism și de degradare.

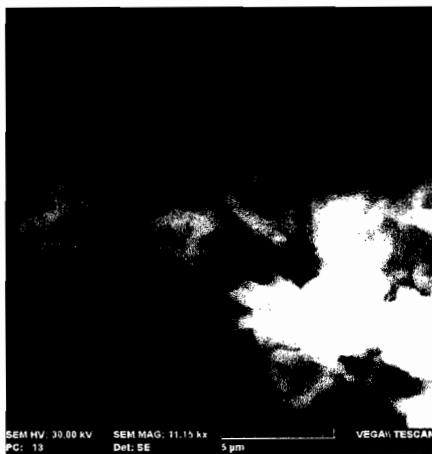


Figura 2 Caz tipic de reticulare nedistructivă liberă a florei bacteriene saprofite.

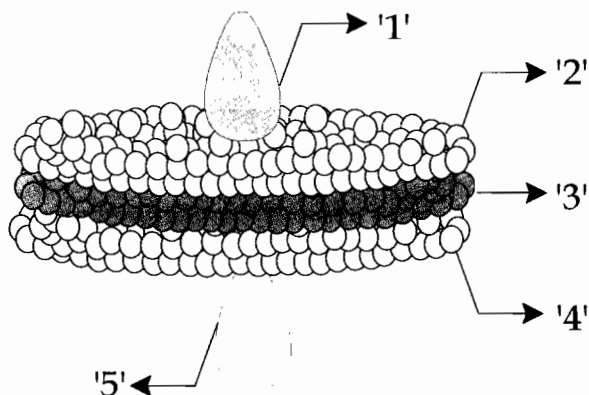


Figura 3 Configurația de testare a unui filtru cu structură stratificată

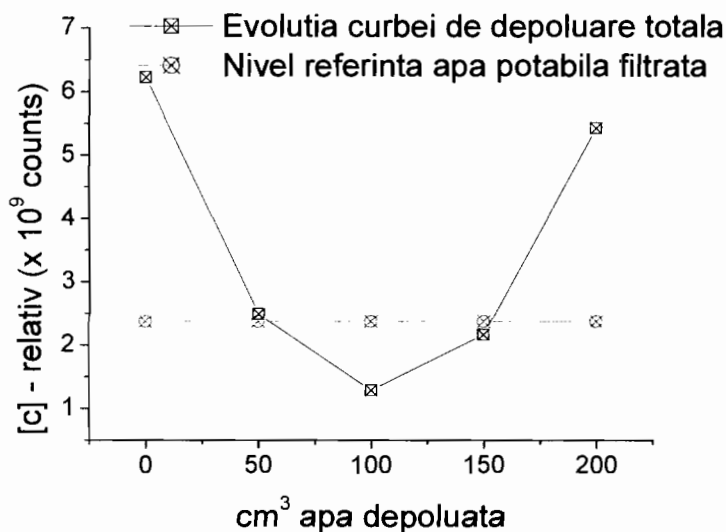


Figura 4 Capacitatea integrală de depoluare a materialului compozit funcționalizat obținut, exprimată în concentrație relativă, în raport cu conținutul de impurități regăsit în faza '5' (figura 3), în urma trecerii prin statul de filtrare nealterat, a 50 ml de apă potabilă.