



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00483**

(22) Data de depozit: **18/07/2017**

(41) Data publicării cererii:
30/01/2019 BOPI nr. **1/2019**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL DE CHIMIE
MACROMOLECULARA PETRU PONI,
ALEEA GRIGORE GHICA VODA NR. 41A,
IAȘI, IS, RO**

(72) Inventatori:
• **COJOCARU CORNELIU,
ALEEA TUDOR NECULAI NR.25, BL.953,
SC.C, ET.3, AP.14, IAȘI, IS, RO;**

• **SAMOILĂ PETRIȘOR MUGUREL,
STR.DROBETA NR.3, BL.Q4, SC.B, ET.1,
AP.6, IAȘI, IS, RO;**
• **ROTARU RĂZVAN, STR.STEJAR NR.83,
IAȘI, IS, RO;**
• **PASCARIU PETRONELA,
STR. ION CREANGĂ NR.19, BL.H1, SC.B,
PARTER, AP.1, IAȘI, IS, RO**

(54) **SORBENT MIXT DE TIP PERNĂ ABSORBANTĂ
PENTRU COMBATerea POLUĂRIILOR CU PRODUSE
PETROLIERE, ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un sorbent mixt de tip pernă absorbantă pentru combaterea poluării apei cu produse petroliere peliculare și la un procedeu de obținere a acestuia. Sorbentul, conform invenției, este format dintr-un material (2) lignocelulozic activat termic pe bază de turbă cu o granulație de 0,2...2 mm, cu rol de umplutură absorbantă, și un material (3) polimeric de tip neșesut termocalandrat în două straturi, cu rol de înveliș suport și strat selectiv, având o grosime de 0,3...0,5 mm

și masa unității de suprafață de 70...120 g/cm³. Procedeu, conform invenției, constă în procesarea turbei prin uscare, sitare și activare termică, hidrofobizarea avansată a materialului polimeric prin depunere de polisiloxan și asamblarea sub formă de pernă absorbantă.

Revendicări: 5
Figuri: 2



SORBENT MIXT DE TIP PERNĂ ABSORBANTĂ PENTRU COMBATEREA POLUĂRILOR CU PRODUSE PETROLIERE ȘI PROCEDEU DE OBTINERE

DESCRIEREA INVENȚIEI

Actualmente, societatea modernă continuă să fie dependentă de resursele petrolifere. Din acest motiv, poluările accidentale cu produse petroliere sunt inevitabile și sunt în mare parte cauzate de activitățile de extracție, procesare, transport și stocare ale petrolului brut (țiței) și produselor derivate. În contextul prezentei invenții, termenul de produs petrolier semnifică un poluant lichid, incluzând o gamă largă de lichide uleioase precum: petrol brut (țiței), produse petroliere comerciale (motorină, benzină, ulei motor, CLU, etc.), hidrocarburi lichide și solvenți nepolari. Scurgerile accidentale de produse petroliere conduc la poluarea dramatică a componentelor de mediu, precum apele naturale de suprafață (ape marine, fluviale, râuri, lacuri etc.), soluri și apele subterane. În acest sens, combaterea promptă și eficientă a poluărilor cu produse petroliere reprezintă o soluție tehnică prioritară ce trebuie implementată urgent în cazul unor astfel de accidente ecologice.

Se cunosc o serie de procedee de depoluare a apelor contaminate accidental cu produse petroliere ce pot fi aplicate individual sau combinat, în funcție de complexitatea problemei. Aceste metode vizează utilizarea dispersanților, barajelor flotante anti-petrol, recuperatoarelor mecanice și a sorbenților. Dintre acestea, utilizarea sorbenților reprezintă cea mai fezabilă metodă din punctul de vedere al timpului de intervenție, costurilor și eficienței aferente operațiunilor de depoluare. În general, sorbenții anti-petrol sunt clasificați în trei categorii: materiale anorganice, sorbenți organici de origine naturală și materiale sintetice (polimeri). Sorbenții de origine anorganică prezintă proprietăți de flotabilitate, deseori inadecvate, precum și eficiențe reduse la colectarea produselor petroliere, fiind rar utilizați în practică. În schimb, materialele naturale și sintetice sunt aplicate în mod frecvent în practica depoluării datorită performanțelor superioare de sorbție. Totuși, dezavantajul materialelor organice de origine naturală derivă din caracterul parțial hidrofil datorat prezenței grupărilor polare (*d.e.* grupări hidroxil) în componența acestora. Referitor la sorbenții sintetici, inconvenientul acestor materiale polimere constă în faptul că sunt non-biodegradabile, iar incinerarea necontrolată a sorbenților sintetici epuizați prezintă un pericol ce poate afecta grav calitatea aerului.

Potrivit stadiului actual, diverse invenții au propus soluții tehnice viabile pentru reducerea dezavantajelor și îmbunătățirea performanțelor sorbenților anti-petrol. Spre exemplu, patentul european **EP0075384A1** se referă la un sorbent natural pe bază de turbă modificată chimic prin adaos de carbonat de magneziu sau calciu și supusă unui tratament termic la 150 °C, în vederea creșterii capacității de sorbție. De asemenea, din categoria materialelor organice de origine naturală au mai fost brevetate sorbenți pe bază de reziduuri agricole (**US Pat. No. 5,160,629**) și cereale semi-procesate (**US Pat. No. 4,969,774**). Totuși, trebuie menționat faptul că sorbenții pe bază de materiale naturale se prezintă deseori sub formă de sisteme polidisperse, iar aplicarea acestora în situații reale impune dificultăți la colectarea sorbentului epuizat rămas în stare dispersată în faza finală a operațiunii de depoluare. În acest sens, prezintă interes dezvoltarea de sorbenți micști sub formă de perne absorbante. De exemplu, invenția (**US Pat. No. 5,407,575**) se referă la un sistem absorbant binar alcătuit din două componente sintetice, și anume, spumă de poliuretan (reprezentând umplutura) înconjurată de un strat fibros din polipropilenă, având rol de înveliș suport. Datorită faptului că acest sistem sorbtiv pe bază de poliuretan/polipropilenă este un sorbent mixt complet sintetic și respectiv non-biodegradabil, se remarcă totuși inconvenientul depozitării unui astfel de sorbent sintetic voluminos după o epuizare completă.

Prezenta invenție înlătură parțial sau total unele dintre dezavantajele menționate în stadiul tehnic prin faptul că propune un sorbent mixt alcătuit dintr-un material lignocelulozic de origine naturală și un material sintetic. Potrivit standardului **ASTM F726-12**, sorbentul mixt elaborat reprezintă un sorbent de tip-III, mai exact, o pernă absorbantă alcătuită dintr-un material lignocelulozic polidispers (umplură) plasat într-un material sintetic permeabil pentru lichidele petroliere. Conform **FIG.1** (vedere de sus), sorbentul mixt **1** prezintă o formă geometrică plană (rectangulară) obținută prin sudarea (consolidarea termică) a două straturi de neșesut polimeric termocalandrat **3**. Zona termoconsolidată **4** între cele două straturi de neșesut este mult mai mică decât suprafața de contact a sorbentului (suprafața hașurată în **FIG.1**). Vederea în secțiune a sorbentului mixt este redată în **FIG.2**, indicând intercalarea materialului lignocelulozic **2** (umplură absorbantă) între cele două straturi de neșesut polimeric **3** consolidate termic în zona **4**. De menționat că materialul lignocelulozic propus în cadrul prezentului brevet se referă preferențial la turba oligotrofă și la mușchiul de turbă de tip *Sphagnum*.

Procedeele de obținere a sorbentului mixt implică trei etape principale detaliate în cele ce urmează, prezentând și etapele intermediare constituente (subetape):

ETAPA-I) Procesarea și activarea termică a materialului lignocelulozic, prin realizarea secvențială a etapelor intermediare: **I.1, I.2, I.3, I.4, I.5 și I.6.**

I.1) Proba de material lignocelulozic (pe bază de turbă sau mușchi de turbă *Sphagnum*) recoltată din turbării oligotrofe este inițial uscată în etuvă la temperatura 105 °C timp de 3...4 ore în vederea eliminării umidității de îmbibație.

I.2) Ulterior, proba de material lignocelulozic uscată este supusă unor operațiuni de dezagregare/ mărunțire pentru obținerea unui sistem granular polidispers.

I.3) Granulele polidisperse de turbă sau mușchi de turbă sunt supuse unui procedeu de sitare în vederea colectării fracțiunii granulometrice cuprinsă în domeniul de valori 0,2...2,0 mm.

I.4) Frația granulometrică (0,2...2,0 mm) de material lignocelulozic este supusă unei operațiuni de umectare controlată cu apă în raport gravimetric de 1:1 pentru prevenirea combustiei materialului în etapa de activare termică.

I.5) Materialul lignocelulozic umectat este introdus într-un vas de porțelan prevăzut cu un capac perforat din aluminiu. Acesta din urmă conține orificii cu diametrul de 0,5 mm distribuite uniform, cu o densitate de 1 orificiu pe fiecare 2 cm². Perna de aer formată între partea superioară a patului de material granular și capac trebuie să fie mai mică de 1 cm. Acești parametri asigură activarea termică a materialului în condiții de acces limitat de aer.

I.6) Activarea termică a materialului este realizată prin introducerea vasului de porțelan, acoperit cu capacul perforat și conținând materialul lignocelulozic umectat, într-o etuvă cu convecție naturală de aer. Activarea termică în etuvă se realizează în domeniul de temperatură cuprins între 200...235 °C timp de 4...6 ore, astfel încât masa reziduală a materialului pirolizat să alcătuiască minim 55% din masa inițială a materialului supus procesării termice. Acest procedeu conduce la îmbunătățirea proprietăților hidrofobe și sorbtive ale materialului lignocelulozic, datorită degradării termice a compușilor sau grupărilor polare cu conținut de oxigen. La finele procesului, materialul rezultat este stocat pentru etapa **III**. În acest sens, materialul lignocelulozic activat termic este plasat în pungă din folie de polietilenă pentru a evita contactul materialului cu umiditatea atmosferică.

ETAPA-II) Hidrofobizarea avansată a neșesutului polimeric termocalandrat prin depunere de polisiloxan (include etapele intermediare: **II.1, II.2 și II.3**).

II.1) Prepararea soluției de hidrofobizare: Componentul principal pentru hidrofobizarea neșesutelor termocalandrate se referă la polimeri polisiloxanici de tip α,ω -trimetilsiloxi-

polimetilhidrosiloxan $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{HCH}_3\text{SiO}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ sau copolimeri de tip α, ω -trimetilsiloxi-*polimetilhidrodimetilsiloxan* $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{HCH}_3\text{SiO}]_n[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_m\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ caracterizați prin mase moleculare cuprinse între 1.000...10.000 g/mol, densitate de $0,935 \pm 0,035 \text{ g/cm}^3$ și conținut de hidrogen activ cuprins în domeniul de valori 0,15...1,30 %. Al doilea component îl reprezintă catalizatorul de reticulare pe bază de octoat de zinc caracterizat prin conținutul masic de zinc de 16...22%. Ambele componente, copolimerul polisiloxanic și catalizatorul, se dizolvă într-un solvent nepolar respectând raportul masic de 4:1 (4 părți polisiloxan : 1 parte catalizator), concentrația polisiloxanului în soluție fiind de 4...6%. Solvenții nepolari ce pot fi utilizați sunt: toluenul, xilenul sau eterul de petrol. Soluția organică pe bază de solvent, polisiloxan și catalizator (octoat de zinc) este introdusă într-un vas de sticlă cu capac din sticlă – acest sistem reprezintă baia de hidrofobizare.

II.2) Materialele sintetice supuse hidrofobizării avansate se referă la neșesute polimere termocalandrate cu grosime de 0,3...0,5 mm și masă pe unitate de suprafață de 70...120 g/m² alcătuite din fibre polimere termoadezive caracterizate prin diametrul fibrelor de 20...60 μm, lungimea fibrelor de 60...120 mm și o densitate de lungime de ordinul 4...15 den. Astfel, neșesutele polimere termocalandrate reprezintă straturi polimere fibroase-poroase cu dimensiunea spațiilor dintre fibre (pori) de ordin micrometric (1...100 μm). Aceste spații (pori) dintre fibrele polimere au rolul de canale capilare ce permit penetrarea lichidelor. În vederea obținerii unui strat polimeric fibros selectiv, care să permită pătrunderea doar a lichidelor uleioase (produse petroliere) și totodată să împiedice pătrunderea apei, se impune hidrofobizarea neșesutului polimeric. În acest sens, neșesutul polimeric este imersat în baia de hidrofobizare timp de 2 ore. Apoi, neșesutul saturat cu lichid este înlăturat din soluția de hidrofobizare în poziție verticală lăsând ca excesul de lichid să se scurgă timp de 30 secunde.

II.3) Neșesutul polimeric îmbibat cu lichid de hidrofobizare este plasat ulterior pe un suport de sticlă și introdus într-o etuvă (prevazută cu convecție forțată de aer) la temperatura de 100...150 °C, menținută timp de 1 oră. În aceste condiții termice au loc următoarele procese: a) evaporarea solventului organic; b) oxidarea grupărilor Si-H prezente în structura polisiloxanului cu formarea legăturilor reactive Si-OH; c) participarea grupărilor active Si-OH (în prezența catalizatorului de octoat de zinc) în reacții de condensare-reticulare între lanțurile polimerice de polisiloxan și eventual între polisiloxan și suport (fibră); d) fixarea copolimerului polisiloxanic pe fibra polimerică prin interacțiuni dipol-dipol. În final, neșesutul polimeric modificat prin

depunere de polisiloxan este preluat din etuvă, lăsat să se răcească la temperatura camerei și stocat în pungi de polietilenă pentru etapa următoare. Produsul obținut reprezintă un neșesut polimeric hidrofobizat cu proprietăți selective, și anume: permite pătrunderea produselor petroliere în structura fibroasă a neșesutului și totodată nu permite pătrunderea apei.

ETAPA-III) Asamblarea sorbentului mixt sub formă de pernă absorbantă (include etapele intermediare: **III.1**, **III.2** și **III.3**).

III.1) Pregătirea plicului pentru perna absorbantă se realizează prin suprapunerea a două straturi rectangulare de neșesut termocalandrat hidrofobizat și consolidarea a trei margini (din patru) printr-un proces termic denumit termoconsolidare. Lățimea zonei consolidate termic este recomandată de a fi în intervalul de valori 0,5...1,0 cm. Temperaturile de consolidare variază în funcție de tipul fibrelor termoadezive din straturile fibroase, fiind în general localizate în regiunea punctului de topire al polimerului din care este alcătuită fibra (spre exemplu, 140..170°C la fibre polipropilenice și 230...260 °C la fibrele poliesterice). Cea de a patra margine nu este consolidată în această etapă intermediară și reprezintă gura de alimentare a plicului.

III.2) Materialul lignocelulozic activat termic (obținut la finele etapei I) este încărcat în plicul sorbentului prin gura de alimentare până la atingerea unei densități de împachetare de 0,10...0,15 g/cm³ sau 0,04...0,07 g (material lignocelulozic) raportat la 1 cm² din suprafața de material textil neșesut.

III.3) După umplerea plicului de neșesut cu material lignocelulozic, cea de-a patra margine a plicului (gura de alimentare) este supusă în final procesului de termoconsolidare rezultând sorbentul mixt consolidat sub formă de pernă absorbantă.

Sorbentul obținut conform invenției reprezintă un material complex cu proprietăți hidrofobe accentuate destinat colectării lichidelor uleioase poluante (produse petroliere) de pe suprafața apelor. Sorbentul mixt plutește timp îndelungat pe suprafața apei fără a o colecta și absoarbe în mod selectiv produsele petroliere, împiedicând pătrunderea apei în matricea solidă-poroasă a acestuia. Captarea și colectarea lichidelor uleioase de către sorbentul mixt se bazează în mare parte pe fenomene de capilaritate (absorbție), dar și pe fenomene de adeziune la suprafața solidă (adsorbție). Sorbentul mixt epuizat (încărcat cu produs petrolier) este ulterior supus centrifugării în vederea recuperării produselor petroliere captate. Condițiile optime de centrifugare se referă la aplicarea unor turații de 1000...2000 rpm timp de 2 minute. În aceste condiții, recuperarea produselor petroliere prin centrifugare poate fi realizată cu o eficiență de

25

65...85%. Ulterior, materialul lignocelulozic cu conținut rezidual de produs petrolier (rămas după centrifugare) este înlăturat din perna absorbantă și poate fi supus unei operațiuni de compostare/biodegradare pe situri specializate. Plicul epuizat (neșesut) după centrifugare conține o fracție reziduală minoră de produs petrolier. Din acest motiv și datorită faptului că neșesutul termocalandrat prezintă un volum mic de material solid, acesta poate fi incinerat sau depozitat în mod controlat. O altă alternativă poate fi reutilizarea neșesutului epuizat rezultat după etapa de centrifugare, aplicând o etapă adițională de spălare a neșesutului cu solvenți nepolari.

În cele ce urmează se prezintă două exemple de aplicație ale sorbentului mixt de tip pernă absorbantă pentru colectarea unor produse petroliere sub formă de strat uleios. Capacitățile maxime de sorbție au fost determinate conform standardului ASTM F726-12.

EXEMPLU 1

În cadrul exemplului 1, s-a obținut un sorbent mixt pe bază de turbă oligotrofă activată termic la temperatura de 220 °C timp de 4 ore și un material neșesut din fibră polipropilenică hidrofobizat prin depunere de polimer polisiloxanic de tip α,ω -trimetilsiloxi-polimetilhidrosiloxan cu masa moleculară de 2.500 g/mol și conținut de hidrogen activ de 0,30%. Sorbentul mixt a fost testat pentru colectarea a două produse petroliere comerciale și a unei hidrocarburi reprezentative – dodecan (hidrocarbură saturată pură în stare lichidă). Produsele petroliere lichide testate prezintă următoarele caracteristici în termeni de densitate (d , g/cm³) și vâscozitate (ν , cP): *motorină* ($d=0.847$ g/cm³; $\nu=3.54$ cP), *ulei motor 15W40* ($d=0,879$ g/cm³, $\nu=278$ cP) și *dodecan* ($d=0,750$ g/cm³; $\nu=1.37$ cP). Performanțele sorbentului mixt referitoare la colectarea produselor petroliere sunt centralizate în Tabelul 1 (conform exemplului 1).

TABEL 1. Capacitățile de sorbție ale sorbentului mixt obținut pe bază de turbă activată termic și neșesut polipropilenic hidrofobizat.

<i>Produs petrolier testat</i>	<i>Motorină</i>	<i>Ulei motor 15W40</i>	<i>Dodecan</i>
<i>Capacitate de sorbție (g/g)</i>	5,45 ± 0,32	6,80 ± 0,47	4,90 ± 0,25

Epruvetele de material absorbant epuizat rezultate din testul aplicativ au fost supuse centrifugării la 2000 rpm timp de 2 minute în vederea recuperării produselor petroliere captate.

Eficiența de recuperare a produselor lichide prin centrifugare a fost de $76,6 \pm 3,2\%$ conform exemplului 1.

EXEMPLU 2

Potrivit exemplului 2, s-a asamblat un sorbent mixt pe bază de mușchi de turbă *Sphagnum* activat termic la $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ timp de 4 ore și un material neșesut din fibră poliestică hidrofobizat prin depunere de copolimer polisiloxanic de tip α,ω -trimetilsiloxi-polimetilhidrodimetilsiloxan cu masa moleculară de 1.000 g/mol și conținut de hidrogen activ de $0,2\%$. Performanțele sorbentului mixt (conform exemplului 2) au fost evaluate pentru colectarea produselor petroliere: motorină, ulei motor 15W40 și dodecan, fiind prezentate în Tabelul 2.

TABEL 2. Capacitățile de sorbție ale sorbentului mixt obținut pe bază de mușchi de turbă *Sphagnum* activat termic și neșesut poliestic hidrofobizat.

<i>Produs petrolier testat</i>	<i>Motorină</i>	<i>Ulei motor 15W40</i>	<i>Dodecan</i>
<i>Capacitate de sorbție (g/g)</i>	$12,27 \pm 0,20$	$15,07 \pm 0,85$	$9,35 \pm 0,26$

Probele de sorbent epuizat rezultate din exemplul 2 au fost supuse centrifugării (2000 rpm, timp de 2 minute). În acest caz, eficiența de recuperare a produselor lichide prin centrifugare a fost de $79,4 \pm 5,8\%$.

Rezultatele testelor aplicative (exemplu 1 și 2) au pus în evidență faptul că mușchiul de turbă (*Spagnum*) prezintă performanțe superioare comparativ cu turba oligotrofă în ceea ce privește sorbția produselor petroliere și recuperarea acestora prin centrifugare.

REVENDICĂRI

1. Sorbent mixt de tip pernă absorbantă (1) pentru combaterea poluărilor cu produse petroliere peliculare **caracterizat prin aceea că** este format dintr-un material lignocelulozic activat termic (2) alcătuind umplutura absorbantă și un material polimeric de tip neșesut termocalandrat (3) având rol de înveliș suport și strat selectiv.
2. Sorbent mixt, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** materialul lignocelulozic (2) are la bază turba oligotrofă sau mușchiul de turbă *Sphagnum* cu o granulație de 0,2...2,0 mm, fiind activat termic la 200...235 °C timp de 4...6 ore cu access limitat de aer.
3. Sorbent mixt, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** materialul polimeric de tip neșesut termocalandrat (3) cu grosimi de 0,3...0,5 mm și masa pe unitate de suprafață de 70...120 g/m², este supus hidrofobizării prin depunere de polimeri/copolimeri polisiloxanici, prin imersare directă în baia de hidrofobizare cu conținut de 4...6% polisiloxan în solvent nepolar, în prezență de octoat de zinc (catalizator), urmat de un tratament termic la temperatura de 100...150 °C în vederea fixării polimerului/copolimerului polisiloxanic pe fibră.
4. Sorbent mixt, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** este asamblat prin suprapunerea a două straturi rectangulare de neșesut termocalandrat hidrofobizat, formând un plic; sudarea celor trei margini (4) ale plicului prin consolidare termică, introducerea materialului lignocelulozic granular activat termic (2) prin gura de alimentare a plicului până la atingerea unei densități de împachetare de 0,10 ... 0,15 g/cm³, respectiv 0,04 ...0,07 g per 1 cm² suprafața de material neșesut, și termoconsolidarea gurei de alimentare a plicului în vederea consolidării finale a produsului de tip pernă absorbantă.
5. Sorbent mixt, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** procedeul de obținere a acestuia implică trei etape principale: I) procesarea materialului lignocelulozic prin activare termică (conform revendicării 2); II) hidrofobizarea avansată a neșesutului polimeric termocalandrat prin depunere de polisiloxan (conform revendicării 3); III) asamblarea produsului sub formă de pernă absorbantă (conform revendicării 4).

DESENE EXPLICATIVE

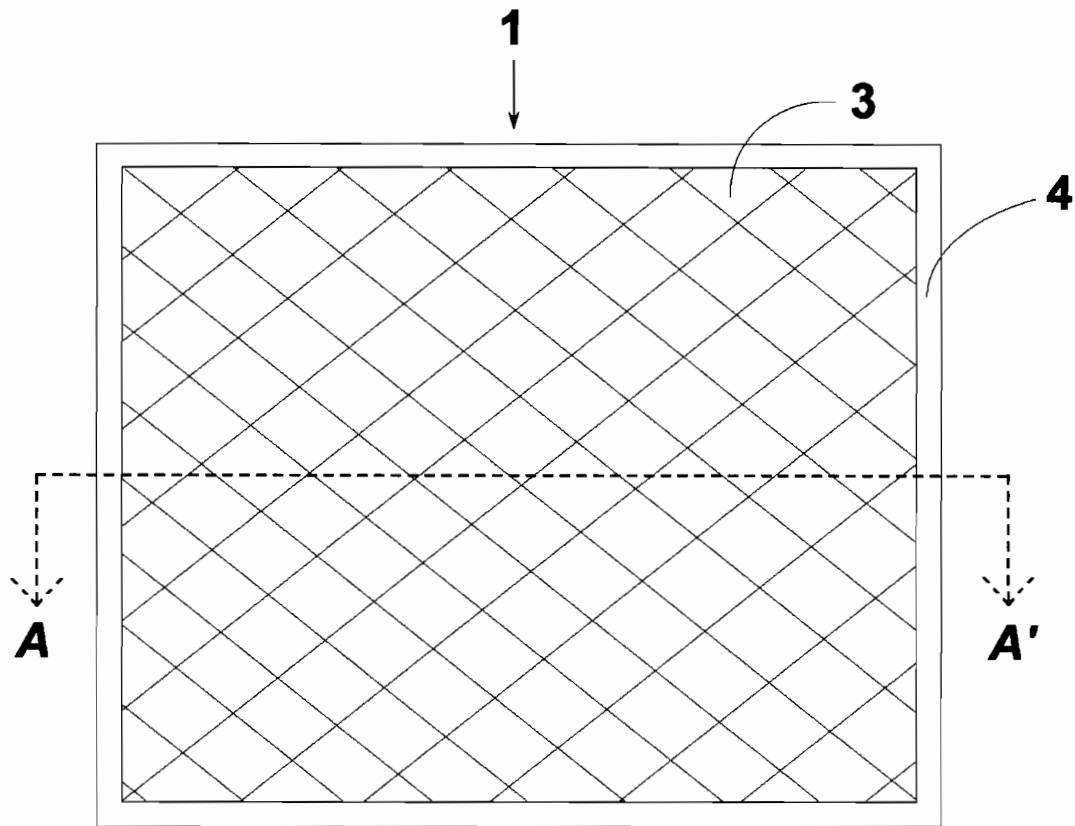


FIG. 1

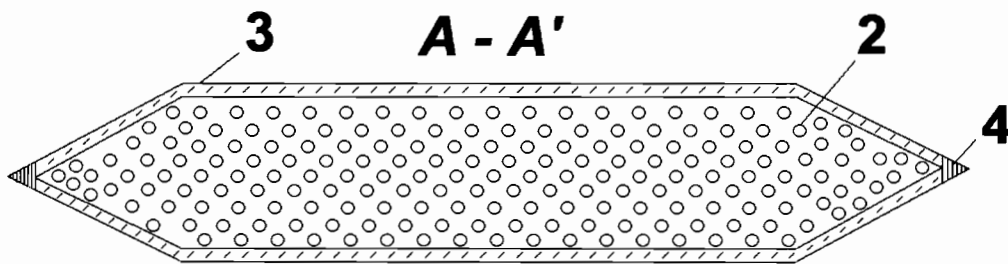


FIG. 2