



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00226

(22) Data de depozit: 09/04/2019

(41) Data publicării cererii:
30/03/2020 BOPI nr. 3/2020

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU PROTECȚIA
MEDIULUI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR. 294, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• PANAIT ANA MARIA, STR.REZERVELOR,
NR.70, BL.1, ET.3, AP.24, SAT ROȘU,
CHIAJNA, IF, RO;

• MONCEA MIHAELA- ANDREEA,
STR. POIANA NR. 480, COMARNIC, PH,
RO;
• DUMITRU FLORINA DIANA, STR. RĂCARI
NR.20, BL.46, SC.1, ET.7, AP.33,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• DEAK GYORGY, STR. FLORILOR, BL. 43,
SC. 2, AP. 5, BĂLAN, HR, RO

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A NANOPULBERII DE HIDROXID DE CALCIU, PRIN VALORIFICAREA DEȘEURILOR DE COJI DE OUĂ, PROVENITE DIN ACTIVITĂȚI AGROINDUSTRIALE - PROVCO - NaP**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a nanopulberii de hidroxid de calciu (nano-Ca(OH)_2) din deșeuri de coji de ouă rezultate din activități agroindustriale. Procedeu conform invenției constă în spălarea cojilor de ouă pentru îndepărtarea conținutului organic de albuș și gălbenuș, dizolvarea cojilor de ouă în soluție de HCl 8...15%, filtrarea soluției, tratarea soluției rezultate cu o soluție de hidroxid de sodiu 10...15 M, din care precipită hidroxidul de sodiu sub

formă de precipitat alb, filtrarea precipitatului, spălarea precipitatului cu apă distilată și uscarea la etuvă la 100...150°C, timp de 1...4 h, rezultând nanopulberile de hidroxid de calciu având un conținut de CaO de 96...99% și o dimensiune a particulelor în domeniul 0,01...0,1 μm .

Revendicări: 2
Figuri: 5



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2019 00226
Data depozit	09-04-2019

**PROCEDEU DE OBTINERE A NANOPULBERII DE HIDROXID DE CALCIU, PRIN
VALORIFICAREA DEȘEURILOR DE COJI DE OUĂ, PROVENITE DIN ACTIVITĂȚI
AGROINDUSTRIALE - PROVCO-NaP**

DESCRIEREA INVENȚIEI

Invenția descrie un procedeu tehnologic de valorificare a cojilor de ouă, rezultate din activități agroindustriale (rezultate în urma eclozării puilor și din secțiile de ambalare a ouălelor). Produsul rezultat prin aplicarea procedurii este o nanopulbere de hidroxid de calciu (nano-Ca(OH)₂). Invenția prezintă un potențial mare de a fi aplicată la scară largă, întrucât abordează un procedeu lipsit de riscuri de poluare a mediului în detrimentul practicilor actuale de depozitare a cojilor de ouă la gropi de gunoi sau de incinerare a acestora. Cojile de ouă reprezintă deșeuri generate nu numai în urma activităților agroindustriale (din ferme avicole), mari cantități fiind rezultate și din industria alimentară, în urma fabricării diferitelor produse cu conținut de ouă. La nivel global este estimată producerea zilnică a unei cantități de 250 000 tone coji de ouă [1]. Potențialul acestor deșeuri de a fi valorificate este ridicat, întrucât ele au un conținut ridicat de calciu, legat sub formă de carbonat de calciu (peste 95% CaCO₃) [2]. Datorită conținutului ridicat de carbonat, studiile publicate până în prezent au arătat că incinerarea cojilor de ouă la temperatura de 900 °C determină formarea oxidului de calciu (CaO) care prin hidratare, conduce la obținerea hidroxidului de calciu [3]. Această metodă de valorificare a cojilor de ouă este mare consumatoare de energie și nu asigură un control dimensional riguros al particulelor de CaO care se formează.

Procedeu descris în continuare reprezintă o metodă de valorificare a conținutului de calciu al cojilor de ouă care nu implică consum mare de energie și nu generează componenți secundari poluanți, singurele deșeuri rezultate prin aplicarea procedurii propus spre brevetare fiind membranele cochiliere interne ale ouălelor și o soluție salină de clorură de sodiu. Dintre aplicațiile ulterioare ale nano-Ca(OH)₂ obținut prin acest procedeu poate fi menționată utilizarea acestuia ca adaos în materiale liante anorganice cu proprietăți puțolanice (zguri, argile etc.) pentru îmbunătățirea reactivității acestora și / sau cu scopul dezvoltării unor proprietăți mecanice performante.

Procedeu, conform invenției, constă în valorificarea calciului, conținut de cojile de ouă, prin obținerea unei nanopulberi de Ca(OH)₂. Procedeu tehnologic descris constă în parcurgerea a două etape principale:

I. dizolvarea cojilor de ouă;

II. obținerea precipitatului de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Dizolvarea cojilor de ouă (*Figura nr. 1*)

Această etapă presupune marunțirea grosieră a cojilor de ouă, spălarea, solubilizarea acestora în mediu acid și filtrarea la vid a soluției rezultate. În acest scop cojile de ouă colectate sunt mărunțite (pisate), fără îndepărtarea prealabilă a membranei cochilieră internă a ouălelor, după care sunt spălate în jet de apă, în vederea eliminării urmelor organice de albuș sau gălbenuș. Procesul se repetă până la dispariția efectului de “bule de săpun”. Peste cojile spălate se adaugă, sub agitare continuă, soluția de HCl de concentrație de 8 - 15%, până la dizolvarea totală a cojilor. Efectul vizibil pe care îl produce contactul soluției acide cu cojile este formarea unui strat de spumă ca urmare a degajării dioxidului de carbon. Pe măsură ce cojile sunt solubilizate, mediul acid este neutralizat prin formarea clorurii de calciu. Ecuația reacției chimice corespunzătoare procesului de solubilizare este *Ec. 1*. Controlul procesului chimic se realizează atât prin măsurarea pH-ului cât și vizual (cojile de ouă sunt flotante în soluție acidă și se depun dacă pH-ul depășește valoarea “a”). Un pH mai mare de “a-1” determină scăderea vitezei de solubilizare a cojilor până la încetarea procesului. Astfel, dacă neutralizarea mediului acid are loc înaintea dizolvării în totalitate a cojilor atunci se suplimentează treptat volumul de soluție de HCl 8 - 15%. La finalul procesului rezultă o soluție concentrată de clorură de calciu care va fi filtrată în vederea înlăturării membranelor cochiliere interne, rămase în soluție.



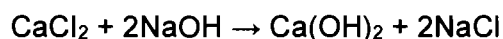
Ec. 1

Clorura de calciu

Obținerea precipitatului de hidroxid de calciu (*Figura nr. 1*)

Soluția de CaCl_2 , obținută în prima etapă este diluată cu apă distilată, într-un raport cuprins între 1:3 – 1:1, iar sub agitare continuă (utilizând un agitator magnetic), se trece la adăugarea soluției de NaOH 10 - 15 M. Soluția se adaugă treptat până la precipitarea în totalitate a ionilor de calciu sub formă de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, obținându-se astfel o soluție coloidală albă, în care a precipitat nanopulberea de hidroxid de calciu. Ecuația reacției chimice care corespunde procesului de precipitare este *Ec. 2*. Se menține agitarea un timp, pentru finalizarea reacției, după care se filtrează la pompa de vid. Precipitatul alb

colectat se spală, pe hârtia de filtru, cu apă distilată în exces, pentru înlăturarea completă a clorurii de sodiu, rezultată în urma reacției. Ulterior, precipitatul de hidroxid de sodiu se usucă în etuvă, la 100 - 150°C, timp de 1 - 4 ore. Eluatul colectat (conform ecuației reacției chimice) reprezintă o soluție de clorură de sodiu, prietenoasă mediului, care poate fi eliminat fără riscuri de poluare.



Ec.2

Hidroxid de calciu

În *Figura nr. 2* este prezentat modul de obținere al nano- Ca(OH)_2 , conform procedurii descris. Cercetările au fost efectuate în cadrul proiectului PN 19 43 05 01 "Materiale ecologice inovative de tipul materialelor nanostructurate și lianților anorganici, cu aplicabilitate în protecția mediului".

Principalele caracteristici ale nanopulberii de hidroxid de calciu, obținută prin aplicarea procedurii la care face referire invenția, sunt prezentate în continuare.

Tabelul 1 - Domenii de variație compozițională a nano- Ca(OH)_2 , determinate prin analiză de fluorescență de raze X

Figura nr. 3 – Spectru de difracție cu raze X al nano- Ca(OH)_2

Figura nr. 4 – Distribuția granulometrică a nano- Ca(OH)_2

Figura nr. 5 – Imagini de microscopie electronică de baleiaj realizate pe nano- Ca(OH)_2

Hidroxidul de calciu rezultat prin valorificarea deșeurilor de coji de ouă are un conținut de peste 97% CaO (*Tabelul 1*). Pe difractogramă au fost decelate interferențele specifice componentului Ca(OH)_2 , grup spațial P-3m1(164), sistem trigonal-hexagonal cu $a=b=3,589 \text{ \AA}$ și $c=4,911 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$ și $\gamma=120^\circ$, la valori ale unghiului 2θ de 18, 28,6, 34, 47, 50,8 și 54,3 grade, conform bazei de date ICDD (International Centre of Diffraction Data) (*Figura nr. 3*). Distribuția granulometrică realizată pe pulberea de Ca(OH)_2 arată că dimensiunea particulelor constitutive se încadrează în domeniul 0,01 – 0,1 μm (10 -100 nm) și proporții reduse se încadrează în domeniul 0,1 – 4 μm (*Figura nr. 4*). Imaginile de microscopie electronică de baleiaj evidențiază formațiuni hexagonale de Ca(OH)_2 , ale căror dimensiuni sunt în jurul valorii de 100 nm. Adesea pot fi observate aglomerări structurale ale particulelor constitutive (*Figura nr. 5*). Aceste aglomerări sunt înregistrate pe curba granulometrică în domeniul dimensional 0,1 – 4 μm .

Referințe

- [1] N. Verma, V. Kumar and M. C. Bansal, "Utilization of egg shell waste in cellulase production by *Neurospora crassa* under Wheat bran-based solid state fermentation," *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 21, pp. 491-497, 2012.
- [2] Y. Nys, J. Gautron, J. Garcia-Ruiz and M. Hincke, "Avian eggshell mineralization: biochemical and functional characterization of matrix proteins," *Comptes Rendus Palevol*, vol. 3, pp. 549-562, 2004.
- [3] W. Siriprom, K. Teanchai, K. Kirdsiri and J. Kaewkhao, "Characterization of Calcium Hydroxide Derived from Waste Eggshell upon Moisture Effect," *Advanced Materials Research*, vol. 979, pp. 435-439, 2014.

**PROCEDEU DE OBȚINERE A NANOPULBERII DE HIDROXID DE CALCIU, PRIN
VALORIFICAREA DEȘEURILOR DE COJI DE OUĂ, PROVENITE DIN ACTIVITĂȚI
AGROINDUSTRIALE - PROVCO-NaP**

REVENDICĂRI

Procedeeul de obținere a nanopulberii de hidroxid de calciu prin valorificarea conținutului de calciu a cojilor de ouă, rezultate din activități agroindustriale, **este caracterizat prin aceea că** prevede două etape tehnologice, descrise după cum urmează.

1. Obținerea soluției de clorură de calciu pornind de la coji de ouă, **este caracterizată prin aceea că** deșeurile de coji de ouă sunt mărunțite, spălate în jet de apă fără înlăturarea membranelor cochiliere interne, și dizolvate în mediu acid, la $\text{pH} = 1 - 3$, utilizându-se soluție de HCl 8 - 15%. Dizolvarea se realizează sub agitare continuă, utilizându-se un agitator magnetic. Procesului chimic este controlat prin măsurarea pH-ului: dacă pH-ul depășește valoarea "a" cojile de ouă se depun iar dacă valoarea pH-ului depășește valoarea "a-1" viteza de solubilizare a cojilor scade până la încetarea procesului. Dacă neutralizarea mediului acid are loc înaintea dizolvării în totalitate a cojilor atunci se suplimentează volumul de soluție de HCl 8-15%. După dizolvarea totală a cojilor, soluția de clorură de calciu obținută este filtrată, pentru îndepărtarea membranelor cochiliere din soluție.

2. Obținerea nanopulberii de hidroxid de calciu **este caracterizată prin aceea că**, soluția de clorură de calciu (obținută în prima etapă), este diluată cu apă distilată în raport cuprins între 1:3 și 1:1, după care i se adaugă în treptat soluția de NaOH 10 - 15M, sub agitare continuă. Suspensia coloidală albă rezultată este agitată la viteză medie până la finalizarea reacției, după care este filtrată. Precipitatul de hidroxid de calciu este spălat pe hârtia de filtru cu apă distilată în exces și ulterior uscat în etuvă, la 100 - 150°C, timp de 1 - 4 ore.

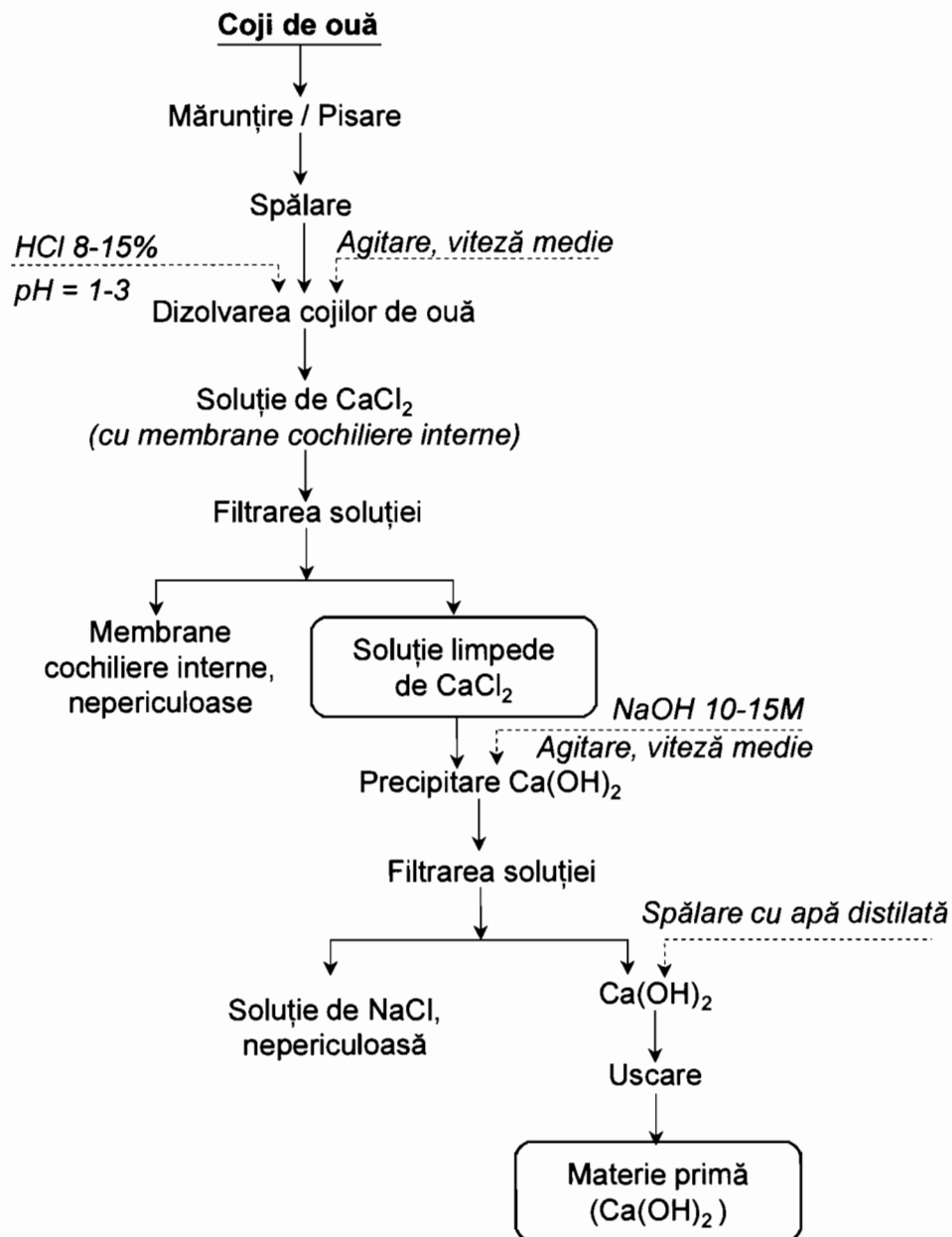


Figura nr. 1 – Procedeu de obținere a nano- Ca(OH)_2 , prin valorificarea conținutului de calciu al cojilor de ouă

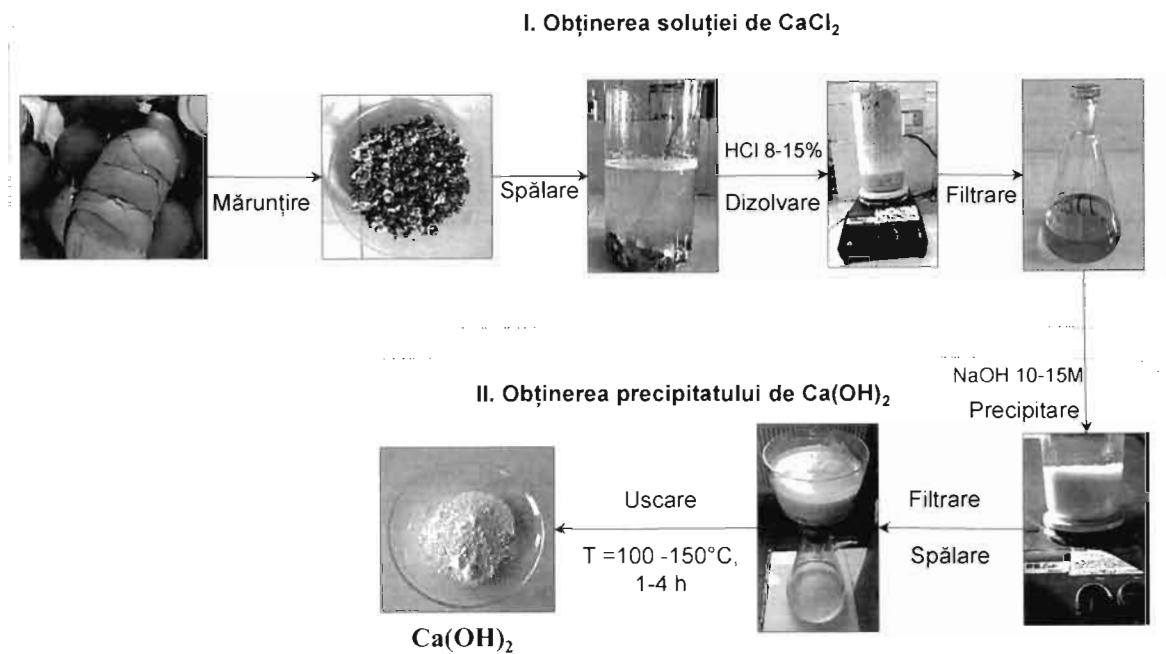


Figura nr. 2 – Modul de obținere al nano- Ca(OH)_2 , conform procedurii propus spre brevetare

Tabelul 1 – Domenii de variație compozițională a nano-Ca(OH)₂, determinate prin analiză de fluorescență de raze X

Compoziția	MgO	Cl	CaO	BaO
oxidică (%)	0 - 0,5	max. 0,30	96 - 99	0,5 - 2

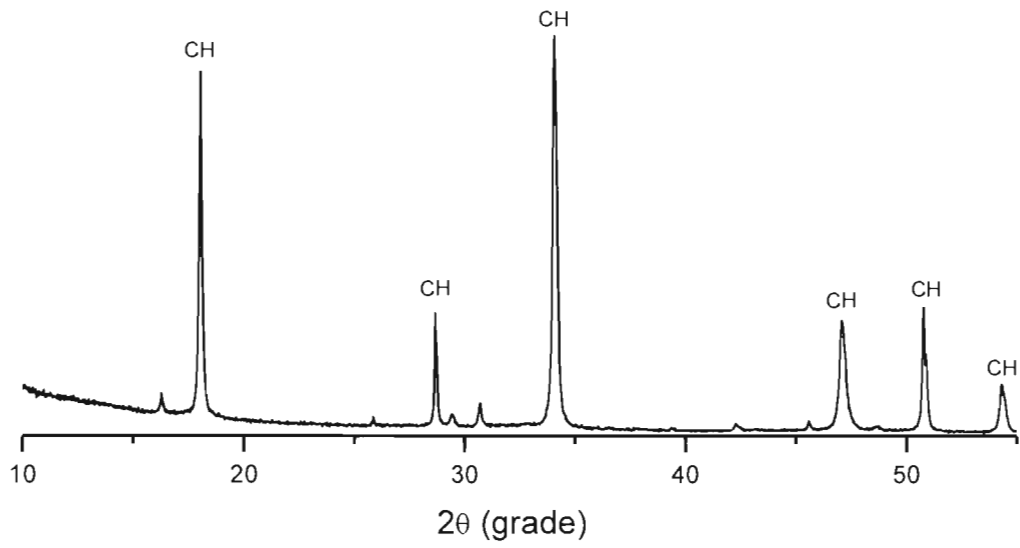


Figura nr. 3 – Spectru de difracție cu raze X corespunzător nano-Ca(OH)₂
(CH - Ca(OH)₂)

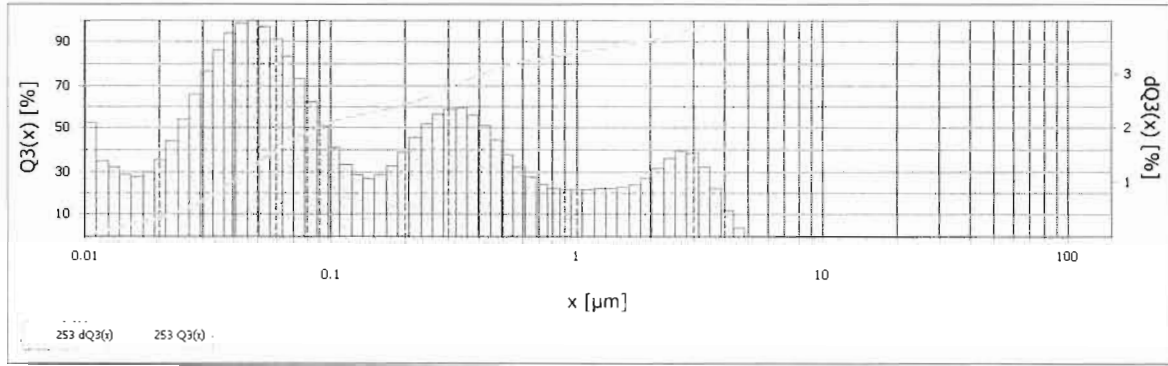


Figura nr 4 – Distribuția granulometrică a nano-Ca(OH)₂

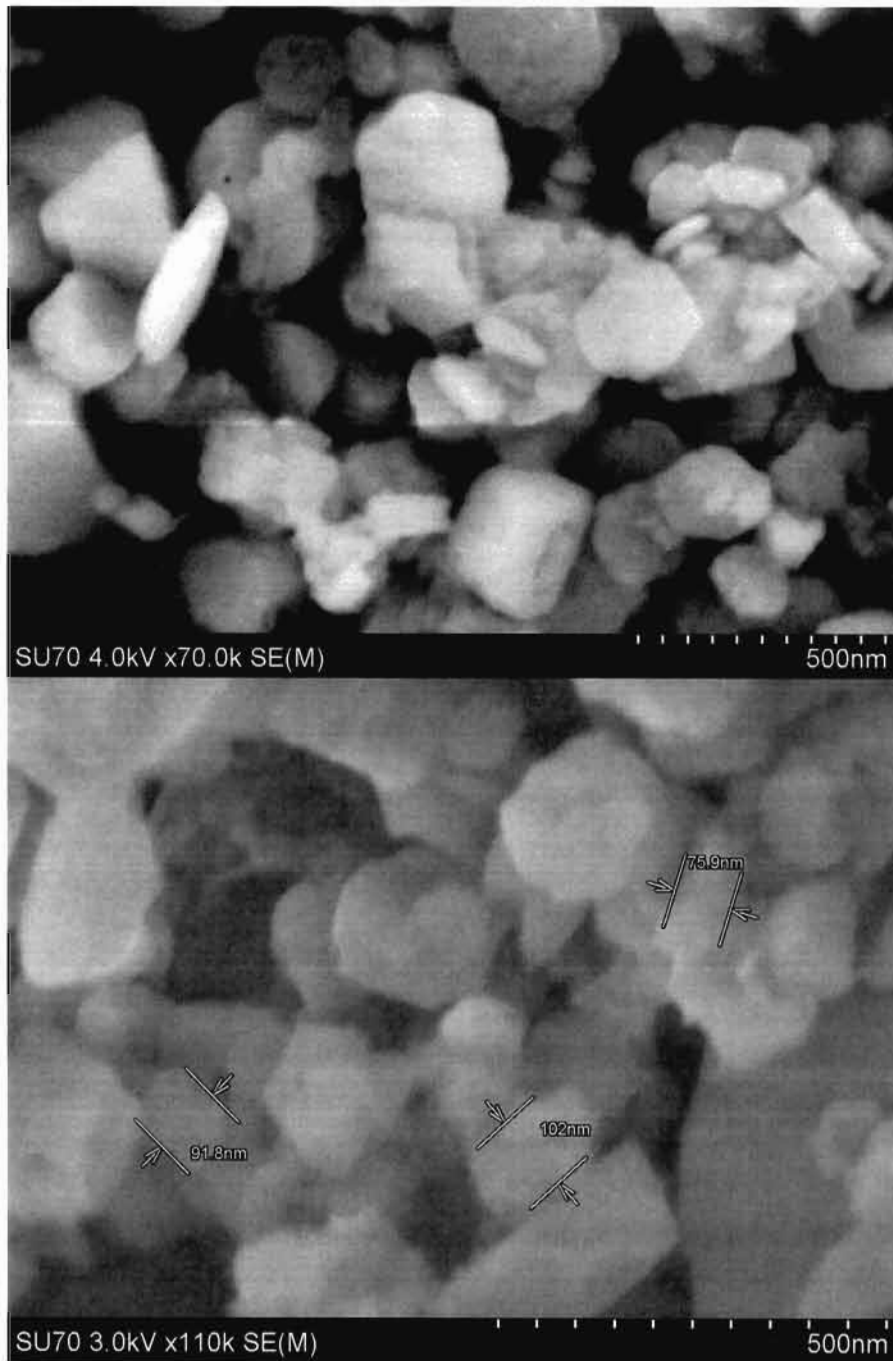


Figura nr. 5 – Imagini de microscopie electronică de baleiaj realizate pe nano- $\text{Ca}(\text{OH})_2$