



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00226**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/07/2021** BOPI nr. **7/2021**

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

(73) Titular:
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**CN 103772183 A; US 2014044620 A1;
CN 1094909 (A)**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A NANOPULBERII DE HIDROXID
DE CALCIU, PRIN VALORIFICAREA DEȘEURILOR DE COJI
DE OUĂ**



1 Invenția descrie un procedeu de obținere a nanopulberii de hidroxid de calciu prin
valorificarea conținutului de calciu din coji de ouă, rezultate din activități agroindustriale
3 (rezultate în urma eclozării puilor și din secțiile de ambalare a ouălelor).

5 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
7 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
9 cu conținut de ouă. La nivel global este estimată producerea zilnică a unei cantități de
250000 tone coji de ouă [N. Verma, V. Kumar and M. C. Bansal, "*Utilization of egg shell
11 waste in cellulase production by Neurospora crassa under Wheat bran-based solid
state fermentation*", *Polish Journal of Environmental Studies*, vol. 21, pp. 491-497,
13 2012]. 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% CaCO_3) [Y. Nys, J.
15 Gautron, J. Garcia-Ruiz and M. Hincke, "*Avian eggshell mineralization: biochemical
and funcțional characterization of matrix proteins*", *Comptes Rendus Palevol*, voi. 3,
17 pp. 549-562, 2004]. Datorită conținutului ridicat de carbonat, studiile publicate până în
prezent au arătat că incinerarea cojilor de ouă la temperatura de 900°C determină formarea
19 oxidului de calciu (CaO) care prin hidratare, conduce la obținerea hidroxidului de calciu [W.
Siriprom, K. Teanchai, K. Kirdsiri and J. Kaewkhao, "*Characterization of Calcium
21 Hydroxide Derived from Waste Eggshell upon Moisture Effect*," *Advanced Materials
Research*, vol. 979, pp. 435-439, 2014]. Această metodă de valorificare a cojilor de ouă
23 este mare consumatoare de energie și nu asigură un control dimensional riguros al
particulelor de CaO care se formează.

25 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în valorificarea conținutului de
calciu din coji de ouă care nu implică un consum mare de energie și nu generează
27 componenți secundari poluanți.

29 Procedeul de obținere a nanopulberii de hidroxid de calciu 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
31 hidroxid de sodiu 10...15 M, din care precipită hidroxidul de calciu sub formă de precipitat
alb, filtrarea precipitatului, spălarea precipitatului cu apă distilată și uscarea la etuvă la
33 $100...150^\circ\text{C}$, 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 $0,01...0,1 \mu\text{m}$.

35 Procedeul 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
37 secundari poluanți, singurele deșeuri rezultate prin aplicarea procedurii propus spre
brevetare fiind membranele cochiliere interne ale ouălelor și o soluție salină de clorură de
39 sodiu. Produsul rezultat prin aplicarea procedurii este o nanopulbere de hidroxid de calciu
(nano- $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Dintre aplicațiile ulterioare ale nano- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ obținut prin acest procedeu
41 poate fi menționată utilizarea acestuia ca adaos în materiale liante anorganice cu proprietăți
puțolnice (zguri, argile etc.) pentru îmbunătățirea reactivității acestora și/sau cu scopul
43 dezvoltării unor proprietăți mecanice performante. Procedeul, conform invenției, constă în
valorificarea calciului, conținut de cojile de ouă, prin obținerea unei nanopulberi de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
45 Acesta constă în parcurgerea a două etape principale:

I. Dizolvarea cojilor de ouă.

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

I. Dizolvarea cojilor de ouă (fig. 1):

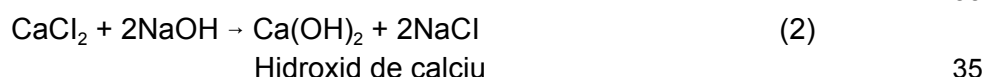
Această etapă presupune marunțirea grosieră a cojilor de ouă, spălarea, solubilizarea acestora în mediu acid și filtrarea la vid a soluției rezultate. În acest scop cojile de ouă colectate sunt mărunțite (pisate), fără îndepărtarea prealabilă a membranei cochilieră internă a ouălelor, după care sunt 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 ecuația 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.



II. Obținerea precipitatului de hidroxid de calciu (fig. 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 ecuația 2. Se menține agitare 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 h. Eluatul colectat (conform ecuației reacției chimice) reprezintă o soluție de clorură de sodiu, prietenoasă mediului, care poate fi eliminat fără riscuri de poluare.



În fig. 2, este prezentat modul de obținere al nano- $\text{Ca}(\text{OH})_2$, conform procedeuului 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 procedeuului la care face referire invenția, sunt prezentate în continuare.

Domenii de variație compozițională a nano- $\text{Ca}(\text{OH})_2$, determinate prin analiză de fluorescență de raze X

Tabelul 1

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

RO 133975 B1

1 Fig. 3, spectru de difracție cu raze X al nano-Ca(OH)₂.

Fig. 4, distribuția granulometrică a nano-Ca(OH)₂.

3 Fig. 5, imagini de microscopie electronică de baleiaj realizate pe nano-Ca(OH)₂.

5 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
7 componentului Ca(OH)₂, grup spațial P-3m1(164), sistem trigonal-hexagonal cu
a = b = 3,589 Å și c = 4,911 Å, α = β = 90° și γ = 120°, la valori ale unghiului 2θ de 18, 28,6,
9 34, 47, 50,8 și 54,3 grade, conform bazei de date ICDD (International Centre of Diffraction
Data) (fig. 3). Distribuția granulometrică realizată pe pulberea de Ca(OH)₂ arată că
11 dimensiunea particulelor constituente se încadrează în domeniul 0,01...0,1 μm (10...100 nm)
și proporții reduse se încadrează în domeniul 0,1...4 μm (fig. 4). Imaginile de microscopie
13 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
15 constituente (fig. 5). Aceste aglomerări sunt înregistrate pe curba granulometrică în domeniul
dimensional 0,1...4 μm.

RO 133975 B1

Revendicare

1

Procedeu de obținere a nanopulberii de hidroxid de calciu prin valorificarea
conținutului de calciu din coji de ouă prin spălarea acestora și tratarea cu un acid pentru
precipitarea hidroxidului de calciu, **caracterizat prin aceea că**, cuprinde etapele de
mărunțire și spălare a cojilor de ouă pentru îndepărtarea conținutului organic de albuș și
gălbenuș, dizolvarea sub agitare continuă a cojilor de ouă în soluție de HCl 8...15% la un pH
acid de 1...3, filtrare și tratare a soluției rezultate cu o soluție de hidroxid de sodiu 10...15 M,
din care precipită hidroxidul de calciu 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 cu un conținut de CaO de 96...99% și o
dimensiune a particulelor în domeniul 0,01...0,1 μm.

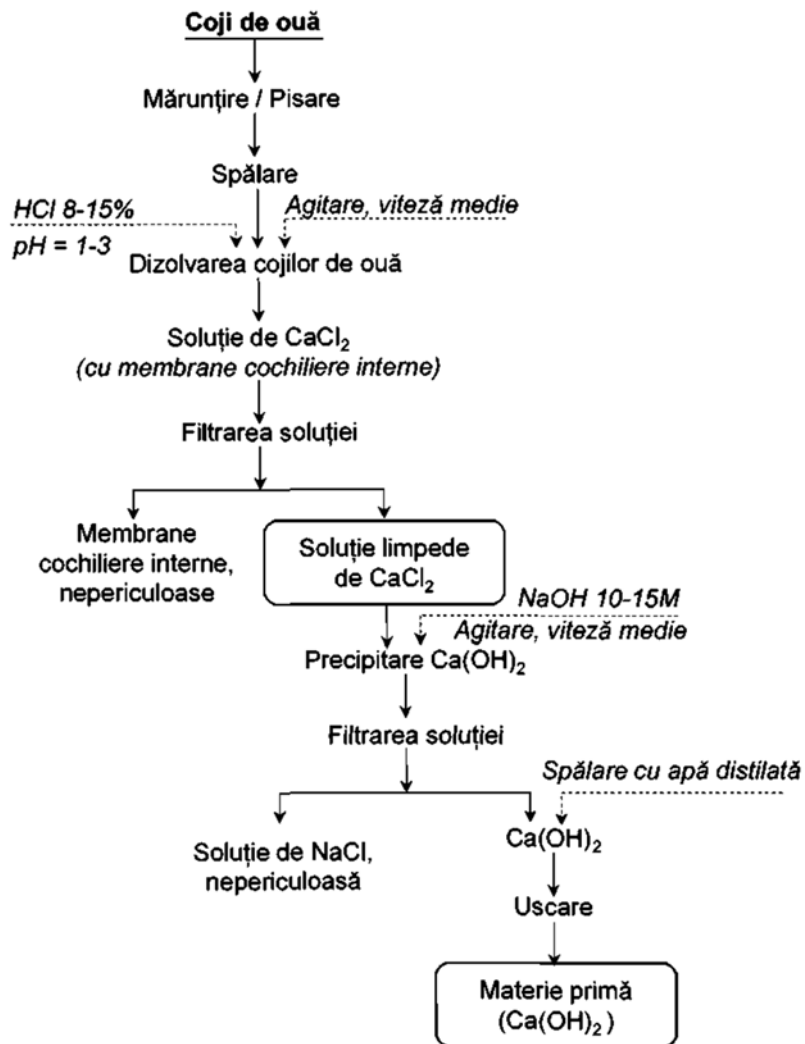


Fig. 1

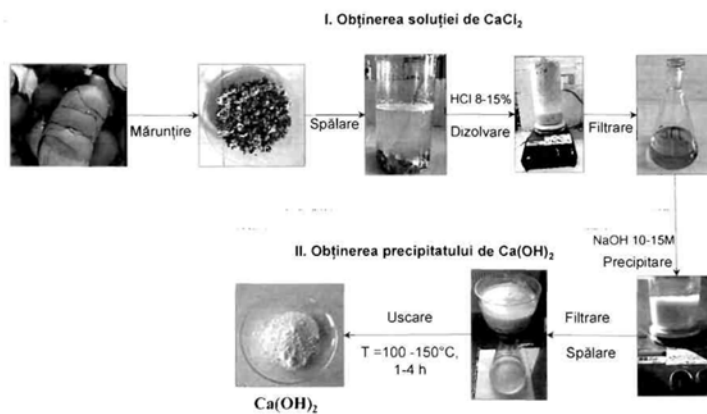


Fig. 2

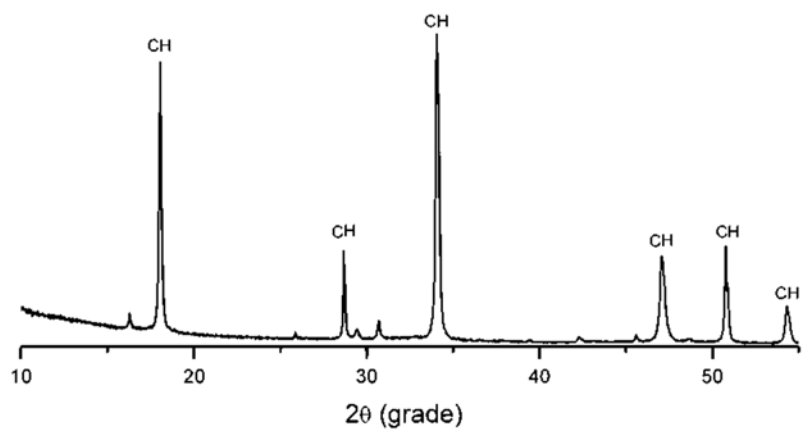


Fig. 3

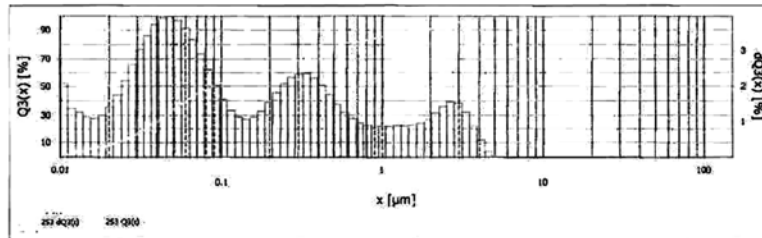


Fig. 4

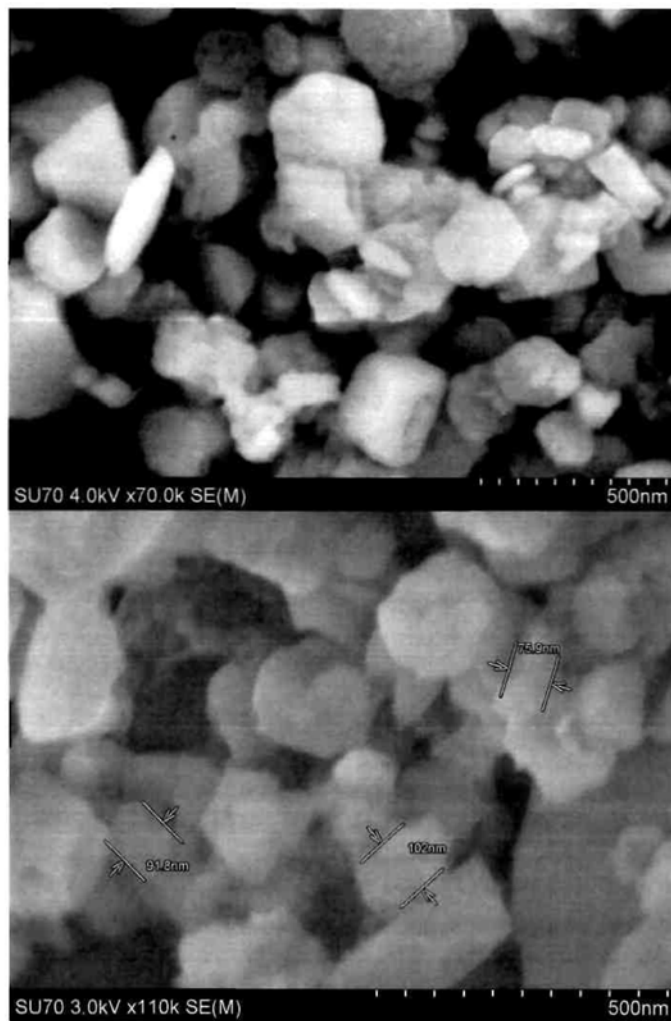


Fig. 5

