



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00380**

(22) Data de depozit: **25/06/2019**

(41) Data publicării cererii:  
**30/12/2020** BOPI nr. **12/2020**

(71) Solicitant:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,  
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:  
• **FIERĂSCU RADU CLAUDIU,  
STR. DUNĂRII, BL. D4, ET. 4, AP. 18,  
ROȘIORI DE VEDE, TR, RO;**  
• **FIERĂSCU IRINA,  
STR. CÂMPIA LIBERTĂȚII NR. 5, BL. PM60,  
SC. A, AP. 48, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,  
RO;**  
• **RĂDIȚOIU VALENTIN,  
STR. PETRE ANTONESCU NR.5, BL. T 3 C,  
ET.3, AP.18, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,  
RO**

(54) **ADSORBANT CU PROPRIETĂȚI MAGNETICE PE BAZĂ  
DE MATERIAL APATITIC PENTRU TRATAREA APELOR  
IMPURIFICATE CU COMPUȘI ORGANICI ȘI ANORGANICI  
ȘI METODA DE OBTINERE A ACESTUIA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un adsorbant cu proprietăți magnetice pe bază de material apatitic utilizat pentru tratarea apelor impurificate cu compuși organici și anorganici și la o metodă de obținere a acestora. Adsorbantul conform invenției este compus dintr-o fază activă care este hidroxiapatita în concentrație de 80...88% cu dimensiunea cristalelor < 10 nm, și o fază magnetică care este magnetita cu dimensiunea cristalelor cuprinsă între 7,5...10 nm, adsorbantul prezentându-se sub formă de pulbere cu suprafața specifică cuprinsă între 45...60 m<sup>2</sup>/g, volumul de pori este cuprins între 0,3...0,45 cm<sup>3</sup>/g, având o comportare superparamagnetică și paramagnetică cu o magnetizare de saturație

cuprinsă între 6...10 emu/g și o susceptibilitate magnetică masică cuprinsă între 110...160 x 10<sup>-6</sup> cm<sup>3</sup>/g, iar cantitatea de poluant adsorbită/gramul de adsorbant q<sub>e</sub> este de peste 500 mg/g pentru utilizarea unei concentrații de adsorbant de 2g/l, pentru adsorbția plumbului și a fenolului. Metoda de obținere conform invenției se realizează în două etape, în atmosferă inertă, la pH și temperatură controlată, în prima etapă obținându-se faza magnetică, iar în etapa a doua se realizează sinteza fazei active în prezența componentei magnetice.

Revendicări: 5



8

## ADSORBANT CU PROPRIETATI MAGNETICE PE BAZA DE MATERIAL APATITIC PENTRU TRATAREA APELOR IMPURIFICATE CU COMPUSI ORGANICI SI ANORGANICI SI METODA DE OBTINERE A ACESTUIA

Prezenta invenție se referă la un material adsorbant compus dintr-o faza activa (material apatitic) și o faza magnetica, destinat adsorbției poluanților organici și anorganici prezenți în mediile apoase, la temperatura ambiantă și presiune atmosferică.

Trecerea la economia de piață a modificat poziția umană în raportul dezvoltare: protecția mediului. Astfel, degradarea mediului a apărut ca o consecință a unor procese complexe: creștere demografică, creștere economică, progres tehnico-stiințific, industrializare-urbanizare, modificarea habitatelor naturale, finalizate prin reducerea disponibilității mediului de a asigura resursele necesare societății.

Din sursele care poluează mediul înconjurător, pot fi menționate industria textilă, activitățile miniere și prelucrarea metalelor, procesele de placare a metalelor, utilizarea pesticidelor, deversările de deșeuri lichide, conductele de apă, ploile acide, coroziunea, acoperișurile metalice, centrale electrice termice, motoare de automobile, industria farmaceutică, etc.

Poluanții anorganici și organici prezenți în apă, acționează ca agenți ce pot provoca disfuncții ale sistemului circulator; pot afecta activitatea enzimatică, pot altera structura ADN rezultând mutații, dar pot acționa și ca disruptori endocriini.

Apă pură și curată este vitală pentru sănătatea oamenilor și pentru bunăstarea acestora, precum și pentru ecosistemele naturale.

În domeniul dezvoltării de noi materiale cu posibile aplicații în protecția mediului există preocupări pentru dezvoltarea acestora, și pentru tratarea apelor cu conținut de poluanți anorganici/organici. Materialele dezvoltate până în prezent, nu au capacitate de depoluare multiplă simultan (poluanți organici și anorganici), sunt materiale scumpe (cost ridicat de producție), și nu se pot îndepărta ușor din mediul în care au fost utilizate.

Materialele existente pot de origine fi minerală, organică sau biologică. De obicei aceste materiale se pot clasifica în următoarele categorii: (1) materiale naturale, cum ar fi rumeguș, lemn, bauxită, etc.; (2) materiale naturale tratate pentru a-și dezvolta structurile și proprietățile, cum ar fi cărbunele activ, alumina activată, silicagelul, etc.; (3) materiale fabricate, cum ar fi rășini polimerice, zeoliți, aluminosilicați, etc.; (4) deșeuri solide din agricultură și subproduse industriale, nămolul roșu, amidon, biomasă bacteriană, etc.



Cărbunele activat este materialul convențional preferat la scară industrială. Cărbunele activat este utilizat în mare măsură nu numai pentru îndepărtarea poluanților din fluxurile de apă reziduală, ci și pentru adsorbția contaminanților din surse de apă potabilă, de exemplu, a apelor subterane, a râurilor, a lacurilor și a rezervoarelor. Cu toate acestea, utilizarea pe scară largă a cărbunelui activ este limitată din cauza costului ridicat.

Datorită porozității și afinității sale ridicate la ionii de metale grele, materialele apatitice sunt considerate unele dintre cele mai promițătoare materiale pentru obținerea unor tehnologii ecologice eficiente. Utilizarea acestora ca atare prezintă dezavantajul posibilităților scăzute de îndepărtare din mediul de reacție.

**Brevetul NL8720037A** prezintă o metodă de tratare a apelor reziduale și a apelor uzate menajere cu un material silicat sau material selectat dintre tobermorit, xonotlit, CSH gel, foshagit, girolit, și hillebrandit, pentru eliminarea eficientă a substanțelor organice, a azotului și a fosforului.

**Brevetul US5242879A** se referă la materiale cu cărbune activ utilizate în tratamente pentru descompunerea diferiților compuși din apele reziduale. Aceste materiale sunt utilizate pentru descompunerea peroxidului de hidrogen, a hidrazinelor sau a poluanților de apă, cum ar fi sărurile de amoniu cuaternar, acizii organici, compușii cu conținut de sulf și alții asemenea.

**Brevetul AU2006235308B2** se referă la îndepărtarea trihalometanilor din apă cu ajutorul filtrelor bazate pe carbon activ microporos și/sau mezoporos sau ambele acoperite cu argint sau un material conținând argint și pulberi de carbon activ, granule de carbon activ, fibre de carbon activ, nanotuburi de carbon, nanotuburi de carbon activat, nanotuburi de carbon cu un singur perete (SWNT), nanotuburi de carbon cu mai multe pereți (MWNT), zeoliți, alumină activată, magneziu, magneziu activat, silice activată, hidrotalcit, materiale structurale metalice organice (MOF), particule sau fibre de sticlă, nanofibre polimerice sintetice, etilenă, fibre de copolimer anhidridă maleică, nisip, lut și amestecuri ale acestora.

**Brevetul EP2180944A1** se referă la un procedeu de purificare a apei, în care un carbonat de calciu natural este adus în contact cu apa care urmează să fie purificată, carbonatul de calciu natural cu reacție la suprafață fiind produsul de reacție al unui carbonat de calciu natural cu acid și dioxid de carbon, care se formează in situ prin tratarea cu acid (sulfuric sau clorhidric).

**Brevetul US20050051493A1** se referă la utilizarea unei roci vulcanice extrasă din tuf pentru a elimina metalele toxice din soluțiile apoase contaminate. Proprietățile materialelor adsorbante pot fi de asemenea îmbunătățite utilizând o combinație de fier cu valența zero, derivați de fier oxidat și carbon activat pentru a crea un sistem de legare.



**Brevetul US6596182B1** se refera la utilizarea magnetitei cu suprafata mare, pentru adsorbția metalelor grele. Magnetita nu este la fel de eficienta ca unele minerale la adsorbția metalelor grele, dar are avantajul că poate fi îndepărtat din fluxul apos printr-un sistem magnetic.

**Brevetul US 6599429B1** se refera la utilizarea aluminei sau bauxitei într-o soluție apoasă de sare ferică și apoi utilizarea hidroxidului de sodiu pentru hidroliza completă, formând un oxid feric hidratat insolubil pe suprafața minereului. Acest produs a fost utilizat pentru tratarea apei incarcate cu contaminanți organici și metale grele.

Pentru a respecta conceptia de a dezvolta și utiliza materiale cu capacitate de depoluare multipla simultan (poluanti organici și anorganici), ieftine, și care se pot indeparta usor din mediul in care au fost utilizate, **scopul** acestei inventii il reprezinta obtinerea unui adsorbant eficient atat pentru adsorbția poluantilor anorganici, cat și a celor organici, și, in acelasi timp, usor de indepartat in mediul de reactie datorita componentei magnetice.

**Problema tehnică pe care o rezolvă** invenția consta realizarea unui tip de adsorbant care sa respecte caracteristicile mai sus mentionate, destinat potabilizarii apelor impurificate cu compusi organici/anorganici, eficient pentru adsorbția micropoluantilor organici/anorganici la temperatura ambianta și presiune atmosferica, care poate fi indepartat rapid din solutie.

Adsorbantul realizat conform inventiei inlatura dezavantajele mentionate, prin aceea ca se prezinta sub forma de pulbere, avand suprafata specifica între 45..60 m<sup>2</sup>/g, volum de pori între 0,3..0,45 cm<sup>3</sup>/g și contine o componenta activa (hidroxiapatita) in concentratie de 80..88% avand dimensiunea cristalitelor sub 10 nm și o faza magnetica (magnetita), avand dimensiunea cristalitelor între 7,5..10 nm și o comportare superparamagnetica și paramagnetica, cu o magnetizare de saturatie între 6..10 emu/g și o susceptibilitate magnetica masica între 110..160×10<sup>-6</sup> cm<sup>3</sup>/g și metoda de obtinere a acestuia consta in doua etape, sinteza prin coprecipitare a magnetitei, urmata de sinteza fazei active in prezenta componentei magnetice. In prima etapa, in 400 ml apa demineralizata și 200..300 ml NH<sub>4</sub>OH (25%), se adauga 35..40 grame FeSO<sub>4</sub>×7H<sub>2</sub>O și 65..72 grame Fe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>×5H<sub>2</sub>O, sub atmosfera inerta; reactia are loc sub agitare mecanica, la temperatura ambianta, pentru 2..3 ore. Precipitatul de culoare neagra obtinut se spala cu apa demineralizata și se esoreaza. Materialul obtinut se usuca la etuva de vid pentru 24..48 ore. Dupa obtinerea materialului uscat, acesta se mojareaza pana la obtinerea de dimensiuni de particula de sub 20 μm. In cea de-a doua etapa, materialul obtinut dupa sitare (12..16 grame) se disperseaza intr-o solutie continand 28..35 grame Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>×4H<sub>2</sub>O dizolvate in apa demineralizata, prin ultrasonare. Peste dispersia astfel obtinuta se adauga o solutie de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (18,5..21 grame in 300 ml apa), sub agitare mecanica și la temperatura de 65..85°C, la pH constant. Dupa 3..5 ore de reactie, precipitatul se separa cu ajutorul unui camp magnetic exterior, se spala cu apa demineralizata și se esoreaza. Peste



materialul obtinut se adauga 50..150 ml etanol, iar gelul astfel obtinut se usuca la etuva de vid, pentru 24..48 ore.

Soluția propusă, conform invenției, **înlătură dezavantajele** menționate mai sus prin aceea că este un material cu capacitate de depoluare multipla simultan (poluanți organici și anorganici), ieftin, și care se poate îndepărta ușor din mediul în care au fost utilizați (datorită componentei magnetice), utilizează compuși a căror sinteză este rapidă, economică, și fără acțiune negativă asupra mediului și sănătății umane.

Unele dintre tehnologiile de remediere (de exemplu adsorbția la carbunele activ) nu rezolvă problema în totalitate deoarece contaminanții sunt transferați și nu degradați. Arderea contaminanților adsorbiți pe carbune activ sau în faza gazoasă poate provoca noi probleme de poluare din cauza produselor secundare și, prin urmare, este pusă sub semnul întrebării ca o tehnologie benignă.

Invenția prezintă următoarele **avantaje** din punctul de vedere al adsorbantului utilizat:

- este stabil și permite adsorbția micropoluantilor organici și anorganici la temperatura ambiantă, presiune atmosferică și în domeniul de pH regăsit în efluenții apoși (4..9);
- este reproductibil din punctul de vedere al proprietăților fizico-structurale;
- se obține prin procedee cunoscute, fără a necesita costuri ridicate de producție;
- poate fi îndepărtat cu ușurință din mediul de reacție, după efectuarea depoluării soluțiilor apoase (datorită componentei magnetice), în vederea regenerării și reutilizării;
- nu prezintă poluare secundară (namol, cenă etc)
- poate fi utilizat și în cadrul unor poluări accidentale, cu concentrații ridicate de poluant.

**Se dau în continuare trei exemple de realizare a invenției.**

### **Exemplul 1**

Adsorbantul conform invenției a fost obținut sub formă de pulbere, prin sinteză în două etape. În prima etapă, într-un balon cu fund rotund cu trei gaturi conținând 400 ml apă demineralizată și 200 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25%), se adaugă 38 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  și 67 g  $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , sub atmosferă inertă (helium). Reacția are loc sub agitare mecanică, la temperatura ambiantă, pentru 2 ore. Precipitatul de culoare neagră obținut se spală cu 5000 ml apă demineralizată și se esorează. Materialul obținut se usuca la etuva de vid ( $45^\circ\text{C}$ ) pentru 24 ore. După obținerea materialului uscat, acesta se mojarăază în mojar de agat până la obținerea dimensiunii de particulă de sub  $20 \mu\text{m}$  (determinată prin sitare pe o sită cu ochiuri de  $20 \mu\text{m}$ ). În cea de-a doua etapă, materialul obținut după sitare (14 g) se dispersează într-o soluție



continand 30 grame  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$  dizolvate in 300 ml apa demineralizata. Dispersarea se face prin ultrasonare direct in vasul de reactie, prin ultrasonare timp de 15 minute, la frecvența de 20 kHz, amplitudine 80%. Intreaga solutie se aduce la temperatura de 75°C. Peste dispersia astfel obtinuta se adauga o solutie de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (20 grame in 300 ml apa), sub agitare mecanica si la temperatura de 75°C. pH-ul mediului de reactie se pastreaza la 10 prin adaugarea de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Dupa patru ore de reactie, precipitatul se separa cu ajutorul unui camp magnetic exterior, se spala cu 3000 ml apa demineralizata si se esoreaza. Peste materialul obtinut se adauga 100 ml etanol, iar gelul astfel obtinut se usuca la etuva de vid, pentru 24 ore.

Se obtine un material adsorbant cu o suprafata specifica de 54 m<sup>2</sup>/g, volum de pori 0,31 cm<sup>3</sup>/g si 82.5% componenta activa (hidroxiapatita) avand dimensiunea cristalitelor de 7 nm, respectiv 17.5% faza magnetica (magnetita), avand dimensiunea cristalitelor 8.15 nm avand o magnetizare de saturatie 7.5 emu/g si o susceptibilitate magnetica masica  $138 \times 10^{-6}$  cm<sup>3</sup>/g. Prin modificarea conditiilor de lucru, se pot obtine variatii ale dimensiunilor cristalitelor, ale raportului hidroxiapatita/magnetita, respectiv ale proprietatilor structurale si magnetice.

### Exemplul 2

Intr-un sistem discontinuu, continand diverse volume de apa de tratat, se dizolva o cantitate de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , corespunzatoare unei concentratii de 1000 mg/l si se adauga diferite cantitati de adsorbant, preparat conform exemplului 1 (prezentate in Tabelul nr. 1). Adsorbția are loc la 25°C, timp de 15 ore, sub agitare mecanica, la pH neutru.

Tabel 1

Nr. Crt.	Volum solutie de tratat (ml)	Cantitate de adsorbant (g)	$q_e$ (mg/g)
1	10	0.1	84.3
2	10	0.2	48.2
3	10	0.3	31.6
4	100	0.2	512.2

Conform Tabelului 1, se constata o cantitate de poluant adsorbita/gram de adsorbant ( $q_e$ ) de peste 512 mg/g pentru utilizarea unei concentratii de adsorbant de 2g/l pentru adsorbția plumbului; rezultate similare s-au obtinut si pentru celelalte tipuri de adsorbant obtinute (500-550 mg/g).

### Exemplul 3

Intr-un sistem discontinuu, continand diverse volume de apa de tratat, se dizolva o cantitate de fenol, corespunzatoare unei concentratii de 1000 mg/l si se adauga diferite cantitati de



adsorbant, preparat conform exemplului 1 (prezentate in Tabelul nr. 2). Adsorbția are loc la 25°C, timp de 15 ore, sub agitare mecanică, la pH neutru.

Tabel 2

Nr. Crt.	Volum solutie de tratat (ml)	Cantitate de adsorbant (g)	$q_e$ (mg/g)
1	10	0.1	2.71
2	10	0.2	0.65
3	10	0.3	0.71
4	100	0.2	52.3

Conform Tabelului 2, se constată o cantitate de poluant adsorbită/gram de adsorbant ( $q_e$ ) de peste 52 mg/g pentru utilizarea unei concentrații de adsorbant de 2g/l pentru adsorbția fenolului; rezultate similare s-au obținut și pentru celelalte tipuri de adsorbant obținute (50-55 mg/g).



### Revendicări

1. Adsorbant pentru tratarea apelor cu continut de poluanti organici/anorganici, **caracterizat prin aceea că** este compus dintr-o faza activa (hidroxiapatita) in concentratie de 80..88% avand dimensiunea cristalitelor sub 10 nm si o faza magnetica (magnetita), avand dimensiunea cristalitelor intre 7,5..10 nm
2. Adsorbant conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea că** se prezinta sub forma de pulbere, avand suprafata specifica intre 45..60 m<sup>2</sup>/g, volum de pori intre 0,3..0,45 cm<sup>3</sup>/g, avand o comportare superparamagnetica si paramagnetica, cu o magnetizare de saturatie intre 6..10 emu/g si o susceptibilitate magnetica masica intre 110..160×10<sup>-6</sup> cm<sup>3</sup>/g.
3. Adsorbant conform revendicarilor 1 si 2, **caracterizat prin aceea că** prezinta o cantitate de poluant adsorbita/gram de adsorbant (q<sub>e</sub>) de peste 500 mg/g pentru utilizarea unei concentratii de adsorbant de 2g/l, pentru adsorbția plumbului.
4. Adsorbant conform revendicarilor 1 si 2, **caracterizat prin aceea că** prezinta o cantitate de poluant adsorbita/gram de adsorbant (q<sub>e</sub>) de peste 50 mg/g pentru utilizarea unei concentratii de adsorbant de 2g/l, pentru adsorbția fenolului.
5. Metoda de obtinere a adsorbantului pe baza de material apatitic cu proprietati magnetice, **caracterizată prin aceea că** se realizează in doua etape, in atmosfera inerta, la pH si temperatură controlata, in prima etapă obtinandu-se faza magnetica, iar in cea de-a doua etapă realizandu-se sinteza fazei active in prezenta componentei magnetice

