



(11) **RO 135257 B1**

(51) **Int.Cl.**

B01J 20/22 (2006.01),
B01J 20/34 (2006.01),
C02F 1/28 (2006.01),
C02F 101/20 (2006.01),
C02F 101/30 (2006.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2021 00312**

(22) Data de depozit: **04/06/2021**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/11/2023** BOPI nr. **11/2023**

(41) Data publicării cererii:
29/10/2021 BOPI nr. **10/2021**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI, STR. PROF. DR. DOC. DIMITRIE MANGERON NR. 67, IAȘI, IS, RO**

(72) Inventatori:
• **MOROȘANU IRINA, STR. VASILE LUPU, NR. 35A, ET. 2, AP. 16, IAȘI, IS, RO;**
• **TEODOSIU CARMEN, FUNDACUL CAMIL RESSU NR. 10, IAȘI, IS, RO;**
• **PĂDURARU CARMEN-NELLA, STR. OANCEA, NR. 20, BL. 353, SC. A, ET. 2, AP. 9, IAȘI, IS, RO;**
• **FIGHIR DANIELA, STR. NUFĂRULUI NR. 5, BL. C1, ET. 2, AP. 7, SAT VALEA LUPULUI, COMUNA VALEA LUPULUI, IS, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
I. MOROȘANU, C. TEODOSIU, L. TOFAN, D. FIGHIR AND C. PĂDURARU, "VALORIZATION OF RAPESEED WASTE BIOMASS IN SORPTION PROCESSES FOR WASTEWATER TREATMENT", ENVIRONMENTAL ISSUES AND SUSTAINABLE DEVELOPMENT, 2020; I. MOROȘANU, C. TEODOSIU, A. COROABA, C. PĂDURARU, "SEQUENCING BATCH BIOSORPTION OF MICROPOLLUTANTS FROM AQUEOUS EFFLUENTS BY RAPESEED WASTE: EXPERIMENTAL ASSESSMENT AND STATISTICAL MODELLING", JOURNAL OF ENVIRONMENTAL MANAGEMENT, VOL. 230, PP. 110-118, 2019; I. MOROȘANU, C. TEODOSIU, D. FIGHIR, C. PĂDURARU, "SIMULTANEOUS BIOSORPTION OF MICROPOLLUTANTS FROM AQUEOUS EFFLUENTS BY RAPESEED WASTE", PROCESS SAFETY AND ENVIRONMENTAL PROTECTION, VOL. 132, PP. 231-239, 2019

(54) **BIOSORBENT OBTINUT DIN DEȘEURI LIGNOCELULOZICE ȘI PROCEDEU DE EPURARE AVANSATĂ A APELOR UZATE**

Examinator: ing. **ANDREI ANA**



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de acordare a acesteia

RO 135257 B1

RO 135257 B1

1 Inventția de față se referă la un procedeu de epurare avansată a apelor uzate cu con-
ținut de poluanți prioritari, în special metale toxice și pesticide organofosforice, prin utilizarea
3 unui biosorbent obținut din deșeuri lignocelulozice.

Procedeul poate fi aplicat pentru ape uzate provenite din industrie sau agricultură.
5 Îndepărtarea eficientă a pesticidelor organofosforice din faza lichidă utilizând biosorbentul
obținut din deșeu lignocelulozic are loc și în prezența ionilor metalelor grele (Pb, Ni, Cd, Zn,
7 Cu etc.) în concentrații mici în apa uzată (biosorbție simultană a poluanților) sau depuse în
prealabil pe suprafața biosorbentului (biosorbție secvențială a metalelor grele, urmată de
9 biosorbția pesticidelor). Se realizează astfel îndepărtarea pesticidelor organice și a metalelor
toxice din apa uzată, procesul de biosorbție fiind neselectiv.

11 Utilizarea intensivă a pesticidelor în agricultură ca măsură de control a dăunătorilor
conduce la prezența crescută a reziduurilor de pesticide în mediul înconjurător, în special în
13 resursele de apă. Aplicarea acestor compuși organici contribuie la contaminarea apei de
suprafață și subterană, a solului și a sedimentelor. Anumite pesticide, împreună cu câteva
15 dintre metalele grele (cadmiu, nichel, plumb, mercur), fac parte din categoria poluanților
prioritari, conform HG 570/2016. Aceste substanțe prezintă biodegradabilitate redusă și
17 capacitate de bioacumulare și produc efecte toxice asupra organismului uman la concentrații
foarte mici (de ordinul $\mu\text{g/l}$). O categorie de pesticide importantă și larg utilizată este repre-
19 zentată de pesticidele organofosforice, care sunt esteri ai acidului fosforic și au structura
generală de forma $\text{O}=\text{P}(\text{OR})_3$. Exemplele de pesticide organofosforice sunt: clorpirifos (CPF),
21 carbofention, endotion, malation, triamifos, paration, diazinon, diclorvos, fosmet, azinfos-
metil, etc. Acești compuși sunt pesticide cu spectru larg, cu acțiune specifică caracterizate
23 de o solubilitate ridicată în apă față de alte categorii de pesticide. O parte dintre pesticidele
organofosforice au fost interzise în ultimii ani datorită toxicității ridicate la concentrații mici.
25 Altele, precum clorpirifos și diclorvos, au fost incluse în lista de poluanți prioritari.

Datorită acestor caracteristici, procesele convenționale de tratare și epurare nu
27 reușesc îndepărtarea pesticidelor și a metalelor grele din apă. Procesul de adsorbție este
recunoscut ca un procedeu eficient de epurare avansată, prezentând avantajele flexibilității
29 în construcție și operare și a producerii unui efluent de calitate bună. Cărbunele activ, cel mai
utilizat sorbent pentru reținerea din apa uzată a diferiților poluanți, poate impune dificultăți
31 în utilizare datorită costurilor mari de producție și regenerare. Procesul de regenerare (de
obicei, termică) a cărbunelui activ uzat se produce cu o pierdere din masa acestuia. Pentru
33 a reduce costurile adsorbției pe cărbune activ, utilizarea deșeurilor agroindustriale sau
biomasei, disponibile în cantități mari și cu un cost scăzut, constituie o soluție atractivă din
35 punct de vedere economic și de protecție a mediului.

Biosorbția se bazează pe abilitatea unor biomateriale (biomolecule sau masă
37 vegetală) de a reține metalele grele și moleculele organice din soluții apoase printr-un
mecanism fizico-chimic și independent de metabolismul celular. Se distinge de bioacu-
39 mulare, care se bazează pe un transport metabolic activ al moleculelor în interiorul celulelor
organismelor. În contrast, biosorbția de către biomasa inactivă, sau de alte biomolecule
41 și/sau grupări active ale biomasei, este un fenomen pasiv, care are loc în principal datorită
afinității dintre biosorbent și sorbat (Naja, Murphy și Volesky, 2010, „*Biosorption, Metals*”,
43 **in Encyclopedia of Industrial Biotechnology**, pp. 1-29. Valabil la:
[http://onlinelibrary.wiley.com.am.enformation.ro/doi/10.1002/9780470054581.eib166/
45 abstract](http://onlinelibrary.wiley.com.am.enformation.ro/doi/10.1002/9780470054581.eib166/abstract); Fomina și Gadd, „*Biosorption: Current perspectives on concept, definition
and application*”, *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd, 160, pp. 3-14. doi:
47 **10.1016/j.biortech.2013.12.102**, 2014). Avantajele procedeelelor de biosorbție sunt: costul
mic, lipsa produșilor secundari și a reactivilor chimici, eficiența ridicată, posibilitatea recu-

perării sorbentului și a metalelor grele. Principalele categorii de sorbenți folosiți în acest proces pot fi: (I) algele; (II) microorganismele, cum ar fi bacterii, fungi, drojdii; (III) biopolimerii și (IV) materialele vegetale - majoritar materiale lignocelulozice provenite din plante, copaci, culturi agricole sau deșeuri, cu un conținut mare de polizaharide (lignină, celuloză, hemiceluloză). Multe dintre aceste materiale sunt considerate deșeuri, motiv pentru care utilizarea acestora ca biosorbenți prezintă avantaj dublu: valorificarea unui deșeu (strategie pentru managementul deșeurilor solide) și îndepărtarea poluanților din apele uzate la un cost mic.

Sunt cunoscute încercări privind utilizarea și evaluarea compatibilității deșeurilor agricole și industriale cu funcție de sorbenți ai unor poluanți prioritari din apele uzate, fapt ce s-a dovedit a fi o provocare. Cerințele unui sorbent bun includ eficiență ridicată, costuri mici și reutilizare bună în mai multe cicluri de sorbție-desorbție. Deși ultima cerință este o condiție importantă pentru mulți sorbenți, în cazul biosorbenților ar putea avea o pondere mai mică, întrucât o caracteristică esențială a acestora este costul redus. În schimb, este necesar ca acești biosorbenți să demonstreze aplicabilitate în condiții reale de operare.

În acest context, biosorbenții obținuți din plută din scoarță de stejar *Q. suber* și *Q. cerris* au fost testați pentru reținerea mai multor erbicide și pesticide din mediul lichid, obținându-se grade de epurare de 90-91% în cazul pesticidelor organofosforice (clorpirifos) (de Aguiar ș.a., „*Study of two cork species as natural biosorbents for five selected pesticides in water*”, *Heliyon*, 5(1), p. e01189. doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e01189; 2019). Mai multe pesticide ionice și neionice, printre care și clorpirifos, au fost reținute din soluții apoase de 9 tipuri de lemn cu conținut de lignină între 18,2 și 26,9% (Rodriguez-Cruz ș.a., „*Relationship Between the Adsorption Capacity of Pesticides Pesticides*”, 41(10), pp. 1-5, 2007). Autorii studiului au concluzionat că lemnul cu un conținut mai mare de lignină este mai potrivit pentru sorbția pesticidelor.

Biopolimerii, precum chitosanul obținut din cochilii de creveți, au fost utilizați pentru biosorbția pesticidului organofosfat etoprofos (Abdeen și Mohammad, „*Study of the Adsorption Efficiency of an Eco-Friendly Carbohydrate Polymer for Contaminated Aqueous Solution by Organophosphorus Pesticide*”, *Open Journal of Organic Polymer Materials*, 04(01), pp. 16-28. doi: 10.4236/ojopm.2014.41004, 2014). Alt studiu a raportat biosorbția pesticidului etoprofos utilizând cărbune activ obținut din sămburi de caise (Mohammad, „*Biosorption of Pesticide Onto a Low Cost Carbon Produced from Apricot Stone (Prunus armeniaca): Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies*”, *Journal of Applied Sciences Research*, 9(10), pp. 6459-6469, 2013).

Potențialul câtorva substanțe organice naturale (deșeuri organice și frunze de plante) pentru biosorbția pesticidelor a fost investigat de către El Bakouri ș.a., (El Bakouri ș.a., „*Natural attenuation of pesticide water contamination by using ecological adsorbents: Application for chlorinated pesticides included in European Water Framework Directive*”, *Journal of Hydrology. Elsevier B.V.*, 364(1-2), pp. 175-181. doi: 10.1016/j.jhydrol.2008.10.012, 2009). Dintre materialele testate, sămburii de măsline și curmalele au demonstrat cele mai bune eficiențe pentru îndepărtarea clorpirifosului și clorfenvinfosului. Pesticidul organofosforic profenofos a fost reținut pe diferiți sorbenți obținuți din sămburi de curmale (Hassan ș.a., „*Novel bioadsorbents based on date pits for organophosphorus pesticide remediation from water*”, *Journal of Environmental Chemical Engineering. Elsevier B.V.*, 8(1), p. 103593. doi: 10.1016/j.jece.2019.103593, 2020). Procesul de biosorbție a depins de tipul de biosorbent (sămburi de curmale prăjiți, activați sau nano-particule activate) și de temperatură (25, 35 sau 45°C).

1 Biomaterialele au fost utilizate în procesele de biosorbție a pesticidelor după un
tratament fizic al acestora, cum ar fi îndepărtarea impurităților, spălare cu apă deionizată,
3 uscare și mărunțire. Islam, Sakkas și Albanis (Islam, Sakkas și Albanis, „**Application of
statistical design of experiment with desirability function for the removal of
5 organophosphorus pesticide from aqueous solution by low-cost material**”, **Journal of
Hazardous Materials**, 170(1), pp. 230-238. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.04.106, 2009) au
7 pregătit un astfel de biosorbent din frunze de ceai uzate pentru reținerea pesticidului
organofosfat chinalfos, iar un alt studiu (Tolcha, Gemechu și Megersa, „**Flower of *Typha
9 latifolia as a Low-cost Adsorbent for Quantitative Uptake of Multiclass Pesticide
Residues from Contaminated Waters***”, **South African Journal of Chemistry**, 73, pp. 22-
11 29. doi: 10.17159/0379-4350/2020/v73a4, 2020) a raportat utilizarea florilor de *Typha
latifolia* pentru biosorbția unor concentrații scăzute de diazinonă, malation și clorpirifos.

13 Sunt cunoscute studii despre utilizarea diferitelor tratamente chimice și termice pentru
a crește capacitatea de sorbție a biosorbentului. Akhtar ș.a., (Akhtar ș.a., „**Low cost
15 sorbents for the removal of methyl parathion pesticide from aqueous solutions**”,
Chemosphere, 66(10), pp. 1829-1838. doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.09.006, 2007)
17 au selectat mai multe materiale vegetale (tărâțe de orez, coji de orez, păstăi de *Moringa
oleifera* și cenușă zburătoare din bagasă), cărora le-au aplicat tratamente chimice (cu
19 peroxid de oxigen, acid azotic și metanol) și termice pentru a mări suprafața specifică și
eficiența de biosorbție a metil-parationului. Biosorbenți pe bază de tărâțe și coji de orez
21 modificate chimic și termic au avut aplicații în sorbția pesticidului trazofos (Akhtar ș.a.,
„**Utilization of organic by-products for the removal of organophosphorous pesticide
23 from aqueous media**”, **Journal of Hazardous Materials**, 162(2-3), pp. 703-707. doi:
10.1016/j.jhazmat.2008.05.084, 2009). Mai recent, proteinele obținute din tărâțe de orez au
25 fost reticulate cu azotat de ceriu și amoniu și folosite pentru reținerea pesticidului ometoat
(Zhigang ș.a., 2020). Tratamentele chimice și termice menționate prezintă mai multe deza-
27 vantaje: utilizează mai multe substanțe chimice, unele în concentrație mare sau poluante,
care determină o poluare secundară și condiții speciale pentru activarea biosorbentului, cum
29 ar fi temperaturi mari (> 200°C).

Pe lângă articolele științifice prezente în literatură, există brevete care se referă la
31 metoda de obținere a unui biosorbent pentru îndepărtarea metalelor grele din mediul apos.
Dintre acestea, majoritatea se axează pe îmbunătățirea capacității de biosorbție prin
33 modificarea sau imobilizarea biosorbentului. De cele mai multe ori, biosorbentul face parte
din următoarele categorii: bacterii (AU 2011201389 B2, EP 2471750 A2, RU 2312073 C1),
35 alge (US 20190024209 A1, US 20200140289 A1, WO 2014194363 A1) și biopolimeri
(CN 100566817 C, US 6786336 B2).

37 Câteva brevete revendică și biosorbenți pentru reducerea pesticidelor din mediul
lichid. În brevetul CN 106422149 A este descrisă o metodă de preparare a unui biosorbent
39 compozit din culturile microbiene *Bacillus amyloliquefaciens*, *Paracoccus sp.*, *Trichoderma
harzianum*, *Burkholderia* și *Aeruginosa*, imobilizat pe suport de chitosan, și utilizat pentru
41 biodegradarea urmelor de pesticide organofosforice. Dezavantajul acestei metode este
îndeplinirea condițiilor optime pentru creșterea și menținerea culturilor microbiene.

43 Din datele prezentate în stadiul tehnicii, referitor la biosorbția pesticidelor, s-a
observat că reținerea acestor poluanți în sisteme multi-component este foarte puțin inves-
45 tigate. Majoritatea brevetelor se referă la procedee de eliminare a poluanților de tip pesticide
sau metale grele din apa uzată, utilizând biosorbenți de tipul microorganismelor, algelor sau
47 biopolimerilor. Nu s-au găsit brevete de invenție care să propună biosorbția pesticidelor
organofosforice în prezența metalelor grele cu ajutorul deșeurilor lignocelulozice.

RO 135257 B1

Procedeul de epurare avansată, propus conform invenției, înlătură dezavantajele procedeelelor menționate, prin aceea că se asigură eliminarea pesticidelor organofosfate în prezența metalelor grele din apele uzate, cu ajutorul unui deșeu lignocelulozic, în etape de tip secvențial sau simultan. 1 3

Conform invenției, poluanții reținuți din apa uzată fac parte din categoria de substanțe prioritare. Compușii organici prioritari ținută sunt pesticidele organofosforice, cum ar fi: clorpirifos, clorpirifos-etil, diclorvos și clorfenvinfos. Alte exemple se referă la etoprofos, profenofos, malation, paration etc. Poluanții prioritari anorganici includ nichel, plumb, cadmiu, mercur, precum și alte metale toxice, cum ar fi cupru, crom, zinc. 5 7 9

Invenția propune utilizarea unui biosorbent, prin care se înțelege un material solid capabil să adsorbă (rețină), cu ajutorul centrilor activi (grupări funcționale) de pe suprafața sa, un solut (poluant) din mediul apos. 11

Biosorbentul utilizat în procedeul de epurare avansată descris de invenție este un deșeu lignocelulozic obținut în urma extragerii uleiului din semințe, de exemplu, prin presare sau extracție cu un solvent, cum ar fi n-hexan sau apă. Exemple de astfel de materiale includ șrotul (turta) de rapiță, de floarea soarelui, de soia, de camelină, dar și de in, cânepă, cătină, dovleac și sămburi de struguri. Acest tip de deșeu prezintă numeroase avantaje: derivă din resurse naturale și regenerabile, este biodegradabil și prezintă putere calorică și valoare economică mică sau neglijabilă. Se deschid astfel oportunități pentru reutilizarea deșeurilor lignocelulozice ca biosorbenți pentru procesele de epurare a apelor uzate după principiile economiei circulare. 13 15 17 19 21

România se află în primele șase locuri la nivelul Uniunii Europene la suprafața cultivată cu semințe oleaginoase (floarea soarelui, rapiță și soia) (**Brodeală ș.a., Producția vegetală la principalele culturi în anul 2019. București, România, 2020**). 23

Extracția uleiului din semințe are ca rezultat cantități considerabile de deșeuri solide cu un conținut mare de lignină și celuloză. De exemplu, în urma procesului de obținere a uleiului de rapiță rezultă șrot de rapiță în proporție de aproximativ 60% din cantitatea de semințe intrate în proces, conținând în medie 34,5% lignină, 33,5% hemiceluloză, 30,2% celuloză și alți compuși, precum lipide, amidon, agenți de extracție, proteine și materii anorganice (**Morosanu ș.a., „Valorization of Rapeseed Waste Biomass in Sorption Processes for Wastewater Treatment”, in Environmental Change and Sustainability [Working Title]. IntechOpen. doi: 10.5772/intechopen.94942, 2020**). 25 27 29 31

Datorită compoziției materialelor lignocelulozice, suprafața externă a acestora abundă în grupări funcționale (centri activi), care interacționează cu poluanții din faza lichidă. Astfel, grupările funcționale cresc afinitatea solutului pentru biosorbent și formează legături fizice sau chimice cu acesta. Printre grupările funcționale active în mecanismul de adsorbție se numără acetamido, alcoolică, carbonilică, fenolică, carboxilică, eterică, aldehydică, amido, amino și sulfidril. 33 35 37

Cel mai apropiat precursor al invenției este reprezentat de biosorbția colorantului textil Reactive blue 19 în prezența ionilor de plumb (**Morosanu, Teodosiu, Coroaba, ș.a., „Sequencing batch biosorption of micropollutants from aqueous effluents by rapeseed waste: Experimental assessment and statistical modelling”, Journal of Environmental Management. Elsevier, 230(September 2018), pp. 110-118. doi: 10.1016/j.jenvman.2018.09.075, 2019; Moroșanu, Teodosiu, Fighir, ș.a., „Simultaneous biosorption of micropollutants from aqueous effluents by rapeseed waste”, Process Safety and Environmental Protection. Institution of Chemical Engineers, 132, pp. 231-239. doi: 10.1016/j.psep.2019.09.029, 2019**). Biosorbentul utilizat în studiile respective a fost obținut prin prelucrarea mecanică a șrotului de rapiță. 39 41 43 45 47

RO 135257 B1

1 Conform invenției, deșeurile lignocelulozice sunt supuse unui tratament fizic (măcinare,
cernere, spălare și uscare), urmat de un tratament chimic simplu, accesibil și cu costuri
3 reduse, cu soluție alcalină (NaOH, KOH) sau acidă (HNO₃, H₂SO₄, HCl) de concentrație
0,1...5 M. Aceste tratamente au scopul de a înlătura diferite substanțe organice și anor-
5 ganice, dezvoltând structura poroasă a biosorbentului și măbind eficiența procesului de bio-
sorbție. Modificarea grupărilor superficiale ale biosorbentului depinde de natura agentului
7 chimic utilizat pentru tratamentul biomasei, precum și de concentrația acestuia, având
consecințe asupra capacității de biosorbție. Tratamentul cu soluție alcalină afectează lignina
9 și hemiceluloza, în timp ce acidul produce ruperea legăturilor ligninei. Tratamentul chimic a-
dus la scăderea masei inițiale cu 32...78%. Efectul tratamentului chimic cu acid sau bază
11 este evident, rezultând într-un material mai poros, în urma degradării compușilor lignocelu-
lozici. Spre deosebire de materialul inițial, tratamentul cu acid a produs un material mai
13 afânat, de culoare maro-portocaliu, cu pori circulari mai evidențiați, pe când în urma trata-
mentului cu soluție alcalină s-a obținut un material negricios, cu suprafață mai netedă și cu
15 protuberanțe mai puține, dar cu mai multe cavități alungite. Din punct de vedere compo-
zițional, conținutul de carbon scade ușor (5...10%) după tratament, iar conținutul de oxigen
17 crește (11...25%). Aceasta arată că tratamentul cu soluție alcalină sau acidă a îmbunătățit
cantitatea de grupe funcționale oxigenate (de exemplu: carboxil) de pe suprafața biosor-
19 bentului.

21 Particulele de biosorbent obținute în urma tratamentului chimic prezintă diametrul
mediu de 15...59 μm și o circularitate medie de 0,5...0,6. Biosorbentul tratat chimic este
caracterizat de o suprafață specifică de 320...453 m²/g.

23 Biosorbția pesticidului organofosforic are loc în vase de sorbție dreptunghiulare sau
radiale, în regim discontinuu și sub agitare intermitentă (5...10 min), la temperatură
25 ambientală (17...27°C) și un timp de contact de 100...1440 min. Se va asigura o doză de bio-
sorbent de 4...10 g biosorbent per litru de apă uzată. Pesticidul va fi reținut de biosorbentul
27 modificat chimic în absența sau în prezența ionilor metalelor grele. Biosorbentul are o capa-
citate de sorbție pentru metale grele între 4 și 22 mg/g. Eficiența de îndepărtare a pesticidului
29 prezent în concentrații mari în apa uzată (până la 175 mg/L) depășește 50% (gradul de
epurare).

31 Conform invenției, biosorbția pesticidului organofosforic în prezența ionului metalic
poate avea loc în două moduri:

33 - biosorbție simultană - atunci când apa uzată conține concomitent pesticidul și
metalul greu dizolvat - descris în exemplul 4;

35 - biosorbție secvențială - atunci când se realizează succesiv două sau mai multe pro-
cese de biosorbție cu fluxuri de intrare (apă uzată) diferite, fără desorbție între ele
37 (Moroșanu, Teodosiu, Coroaba, ș.a., 2019). Biosorbentul încărcat cu ion metalic din primul
proces de biosorbție se va utiliza în al doilea proces de biosorbție pentru reținerea pesti-
39 cidului (exemplul 3).

Avantajele invenției propuse sunt următoarele:

41 - se utilizează un deșeu lignocelulozic ca biosorbent pentru procesele de epurare a
apelor uzate după principiile economiei circulare;

43 - prepararea biosorbentului este facilă și nu impune dificultăți financiare;

45 - se asigură o îmbunătățire a capacității de biosorbție (cu 25-250%) a deșeurilor
lignocelulozice, printr-o prelucrare simplă și modificare cu reactivi anorganici accesibili;

47 - se înregistrează costuri reduse pentru prepararea biosorbentului și de operare a
procesului de biosorbție în diferite configurații (static sau dinamic);

RO 135257 B1

- are loc îndepărtarea cu eficiență crescută a pesticidelor organofosforice și a metalelor grele aflate în concentrații mai mari în apele uzate (până la 242 mg/L concentrație totală);	1
- biosorbția poluanților prioritari se poate realiza în regim simultan sau secvențial;	3
- procesul de biosorbție este ușor de aplicat și integrat într-o stație de epurare existentă;	5
- valorificarea biosorbentului uzat se poate face prin incinerare, încorporare în materiale compozite (de exemplu: asfalt), creștere culturi microorganisme etc.	7
În continuare se dau câteva exemple de aplicare a invenției.	9
Experimentele de biosorbție au decurs în sistem static (discontinuu). Toți reactivii utilizați au fost de puritate analitică, iar soluțiile de lucru au fost preparate din soluții stoc mono-element prin diluție cu apă ultrapură, în aceeași zi în care au fost realizate experimentele. Testele de biosorbție au fost realizate în pahare Erlenmeyer de 100 ml, la temperatura camerei (20°C) și sub agitare intermitentă (câte 10 min agitare la fiecare 20 min). La final, biosorbentul a fost separat de faza lichidă prin filtrare pe hârtie de filtru. Din soluțiile filtrate s-a determinat concentrația reziduală de clorpirifos prin spectrofotometrie UV-Vis (Jasco V-530, A = 300 nm) și respectiv ion metalic prin spectrometrie de absorbție atomică (Analytik Jena contrAA 800).	11 13 15 17
Eficiența procesului de biosorbție a fost exprimată considerând:	19
- capacitatea de biosorbție, q_e , reprezentând cantitatea de poluant reținută pe unitatea de masă de biosorbent:	21
$q_e = (C_0 - C_e) * V/m \quad (1)$	
- eficiența de îndepărtare a poluantului din faza lichidă, R:	23
$R = (C_0 - C_e)/C_0 \quad (2)$	
în care: C_0 și C_e - concentrația inițială și la echilibru a speciei poluante (mg/L), m - masa de biosorbent (g), V - volumul de soluție (l).	25
Exemplul 1	27
<i>Preparare biosorbentului din șrot de rapiță modificat cu acid</i>	
Șrotul de rapiță a fost întâi măcinat cu ajutorul unei râșnițe electrice și apoi cernut printr-o sită cu ochiuri de 0,6 mm. Biomasa a fost spălată apoi cu apă deionizată până la decolorarea apei de spălare și uscată. Materialul astfel obținut a fost păstrat în exsicator până la utilizare ulterioară.	29 31
Tratamentul cu acid constă în amestecarea biomasei cu soluție de HNO ₃ 1M (reactiv de puritate analitică) în raport de 1 g/100 ml la cald. Proba a fost apoi spălată cu apă deionizată până ce apa de spălare a atins pH-ul apei deionizate. La final, șrotul modificat cu acid (SRA) a fost uscat la etuvă și depozitat în exsicator. Acest material a fost utilizat ca biosorbent în toate exemplele prezentate în continuare.	33 35 37
Tratamentul cu HNO ₃ 1M a dus la o pierdere a masei inițiale cu peste 30%, obținându-se un material cu particule de dimensiuni medii de 58 μm. Caracteristicile biosorbentului sunt prezentate în tabelul 1. Biosorbentul obținut are un pH la punctul zero de 2,33, prezentând o îmbunătățire a stabilității în mediul analizat comparativ cu materialul inițial.	39 41
	43

Component	%
C	67,35
N	2,95
O	29,2
S	0,25
Ca	0,24
Suprafață specifică (m ² /g)	323,8

Tratamentul cu HNO₃ 1M introduce grupări funcționale slab sau puternic acide conținând oxigen. Tratamentul cu acid a mărit cantitatea de grupări funcționale amino, hidroxi, carboxil, carbonil, amine și -C-N, precum și a numărului grupărilor funcționale cu un singur atom de oxigen. S-a observat de asemenea și o scădere a grupărilor C-C sau C=C, datorită ruperii catenelor alifatiche.

Exemplul 2

Biosorbție clorpirifos pe biosorbent din șrot de rapiță modificat cu acid.

Se procedează ca în exemplul 1 pentru pregătirea biosorbentului.

S-a stabilit variația concentrației de clorpirifos, precum și timpul de contact între faze. Pentru determinarea izotermelor de biosorbție, concentrația inițială de CPF a variat între 25 și 175 mg/L, iar timpul de contact a fost de 24 h. Experimentele de cinetică au fost realizate considerând un timp de contact variabil de 10...300 min și două nivele de concentrații inițiale de CPF (25 și 125 mg/L).

Concentrația inițială de poluant influențează eficiența procesului de biosorbție, ducând la creșterea capacității de biosorbție a SRA de la 2,43 mg/g la 15,5 mg/g odată cu creșterea concentrației de CPF de la 25 mg/L la 175 mg/L. O cantitate mai mare de poluant oferă o forță motrice importantă pentru a depăși rezistența de transfer de masă a particulelor din faza lichidă spre suprafața sorbentului (Flores-Garnica ș.a., 2013).

Variația în timp a eficienței biosorbției a indicat o creștere rapidă a capacității de biosorbție q în primele 50 min datorită difuziei fazei lichide către centrii activi liberi de pe suprafața biosorbentului. Pe măsură ce acești centri activi sunt ocupați de către moleculele de CPF, viteza de biosorbție se reduce gradual până la stabilirea echilibrului. Durata de atingere a echilibrului de biosorbție a fost de 100-180 min.

Exemplul 3

Reținere clorpirifos din soluție apoasă pe biosorbent încărcat cu metal

Biosorbentul SRA de la exemplul 1 se încarcă în primă etapă cu metal greu (Cd sau Pb) în condiții de echilibru pentru biosorbția individuală. În particular pentru acest exemplu, soluțiile de metal au fost puse în contact cu biosorbentul în raport 8 g/L, timp de 24 h pentru a atinge echilibrul. După aceasta, biosorbentul a fost recuperat prin filtrare rapidă, spălat cu un volum mic de apă deionizată și uscat complet până când a ajuns la pond constant la cântărire. Biosorbentul SRA încărcat cu metal s-a folosit ulterior pentru biosorbția clorpirifosului.

Eficiența procesului de biosorbție secvențială a CPF este redată în tabelul 2. Se poate observa că procesul de reținere a CPF prezintă o eficiență de 48,58...58,51%, menținându-se valori asemănătoare indiferent de tipul de metal (cadmiu sau plumb) prezent în prealabil pe suprafața sorbentului SRA.

RO 135257 B1

Față de procesul de biosorbție individuală a CPF pe biosorbentul SRA, au fost obținute capacități mai mici de biosorbție (cu 19,78...37,95% mai mici), sugerând afinitatea biosorbentului pentru ionii metalici.

Eficiența de reținere a clorpirifosului pe biosorbent încărcat cu metal (biosorbție secvențială)

Tabelul 2

Biosorbent încărcat cu metal	C_0 (mg/L) (Cd sau Pb)	$C_{0\text{ CPF}}$ (mg/L)	$q_{e\text{ CPF}}$ (mg/g)	$R_{\text{CPF}}(\%)$
Cd	30	25	1,51	48,58
	115	125	8,60	56,86
Pb	60	25	1,78	60,95
	100	125	8,33	58,51

Exemplul 4

Biosorbție clorpirifos din soluție apoasă în prezența ionilor metalici

Se procedează ca în exemplul 1 pentru pregătirea biosorbentului. Testele de biosorbție simultană au fost realizate la diferite concentrații inițiale totale, $C_{0,t}$ (metal + CPF), cu o doză de biosorbent SRA de 8 g/L și un timp de contact de 24 h. Eficiența procesului este reprezentată de gradul de reținere a poluantului considerat, iar rezultatele sunt prezentate în tabelul 3.

Eficiența procesului de biosorbție a pesticidului clorpirifos în prezența ionilor metalici (biosorbție simultană)

Tabelul 3

Sistem de biosorbție	$C_{0,t}$	Poluant	R (%)
Cd + CPI	54	Cd	53,7
		CPI	75,47
Cd + CPI	242	Cd	57,12
		CPI	79,45
Pb + CPI	87	Pb	94,6
		CPI	50,5
Pb + CPI	229	Pb	87,96
		CPI	54,29

În prezența cadmiului, datele experimentale au indicat o diferență nesemnificativă (< 4%) între eficiențele de reținere a CPF la variația concentrației inițiale totale. Aceasta ar sugera că nu există un efect competitiv între cei doi poluanți pentru ocuparea centrilor activi de pe suprafața biosorbentului. Pe de altă parte, în prezența ionilor de plumb, poluantul organic a fost reținut în cantitate mai mică de către biosorbent. În acest caz, biosorbentul SRA prezintă afinitate mai mare pentru plumb.

RO 135257 B1

1 Într-un sistem bi-component, preferința biosorbentului SRA pentru un anumit poluant
este descrisă printr-un coeficient de selectivitate, K:

$$K = \frac{q_{e,M}}{C_{e,M}} * \frac{C_{e,CPF}}{q_{e,CPF}} \quad (3)$$

7 unde: $q_{e,M}$ și $q_{e,CPF}$ sunt capacitățile de biosorbție la echilibru pentru metal (Cd sau Pb) și
respectiv, clorpirifos (mg/g); $C_{e,M}$ și $C_{e,CPF}$ sunt concentrațiile la echilibru pentru metal (Cd sau
9 Pb) și respectiv, clorpirifos (mg/l).

11 Cu cât valoarea acestui coeficient este mai mare, cu atât preferința pentru poluantul
considerat crește. O valoare a coeficientului K egală cu unitatea indică existența unei afinități
echivalente pentru ambii poluanți.

13 Valorile subunitare obținute pentru coeficientului K sugerează o afinitate mai slabă
pentru ionii de cadmiu în prezența CPF și respectiv, pentru clorpirifos în prezența plumbului.

1. Biosorbent pentru pesticide organofosforice și metale grele pe bază de materiale lignocelulozice provenite din deșeuri, **caracterizat prin aceea că**, este constituit din șrot din semințe de rapiță care a fost modificat cu o bază anorganică sau un acid anorganic, având o suprafață specifică de 320...453 m²/g, un diametru mediu al particulelor de 15...59 μm, o capacitate de biosorbție pentru pesticide, în special clorpirifos, cuprinsă de 2,43...15,5 mg pesticid/g biosorbent și o capacitate de biosorbție pentru metale grele, în special Pb sau Cd, de 4...22 mg metale grele/g biosorbent 3
2. Procedeu de epurare avansată a apelor uzate cu conținut de pesticide organofosforice, în special clorpirifos, în absența sau în prezența metalelor grele, în special Pb sau Cd, **caracterizat prin aceea că**, se aduce în contact biosorbentul definit în revendicarea 1 într-un raport de 4...10 g/L apă uzată care conține pesticidul și/sau metalele grele, timp de 100...1440 min, sub agitare intermitentă 5...10 min la fiecare 20 min, la temperatura mediului ambiant de 17...27°C, urmată de o etapă de separare prin sedimentare și/sau filtrare rapidă a fazelor și de valorificare a biosorbentului uzat prin metode cunoscute. 5
3. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că**, se utilizează pentru reținerea poluanților organici de tip pesticide organofosforice, în special clorpirifos și a poluanților prioritari anorganici de tipul metalelor grele, în special plumb și cadmiu. 7
4. Procedeu conform revendicărilor 2 și 3, **caracterizat prin aceea că**, reținerea pesticidului organofosforic se face în sistem de biosorbție secvențială, biosorbentul fiind încărcat în prealabil cu un ion metalic, cum ar fi, Pb sau Cd. 9
5. Procedeu conform revendicărilor 2 și 3, **caracterizat prin aceea că**, reținerea pesticidului organofosforic se face în sistem de biosorbție simultan, pentru o concentrație totală pesticid + metal în apa uzată de 54...242 mg/L. 11

