



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00664

(22) Data de depozit: 23/10/2020

(41) Data publicării cererii:
29/04/2022 BOPI nr. 4/2022

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL DE CHIMIE
MACROMOLECULARĂ "PETRU PONI" DIN
IAȘI, ALEEA GRIGORE GHICA VODĂ 41A,
IAȘI, IS, RO

(72) Inventatori:
• DINU MARIA VALENTINA,
STR.TITU MAIORESCU NR.2, BL.B1, SC.A,
ET. 8, AP.33, IAȘI, IS, RO;

• FIFERE NICUȘOR, ȘOS.NICOLINA NR.95,
BL.996, ET.4, AP.17, IAȘI, IS, RO;
• LAZĂR MARIA MARINELA, STR.DUZILOR
NR.4, PODU ILOAIE, IS, RO;
• RASCHIP IRINA ELENA, BD.ȘTEFAN CEL
MARE ȘI SFĂNT, NR.5, BL.A1-2, SC.B,
ET.5, AP.23, IAȘI, IS, RO;
• DINU IONEL ADRIAN, STR. PROF. ION
IONCULEȚ NR.12, BL.677, SC.A, AP.16,
IAȘI, IS, RO

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNOR MATERIALE
COMPOZITE POROASE CU APLICAȚII ÎN CATALIZA
ETEROGENĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui material compozit macroporos de tip criogel, cu proprietăți catalitice pentru aplicații în protecția mediului. Procedeu, conform invenției, constă în acea că, la o soluție apoasă de polimeri naturali, de preferință polizaharide ionice cu masa moleculară de 200...400 kDa și concentrația de 1,5...3% sub agitare energetică, se adaugă nămoluri bogate în Fe obținute din stația de epurare a apelor uzate rezultate din procese industriale de fotogravură chimică, cu dimensiunea particulelor de 10...50 μm și un conținut de 5,65...11,14% Fe, după

care se adaugă glutaraldehidă, sub agitare timp de 20...40 min pe baie de gheață, amestecul astfel obținut fiind adăugat în picătură la o soluție de 0,05...0,1 M NaOH, rezultând un material sub formă de microsferă cu dimensiuni de 0,5...1,5 mm care sunt prelucrate până la obținerea unui material poros cu stabilitate mecanică și chimică superioare și eficiență ridicată în reacții de cataliză consecutive în sistem eterogen.

Revendicări: 2



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2020 00 664
Data depozit	23-10-2020

PROCEDEU DE OBTINERE A UNOR MATERIALE COMPOZITE POROASE CU APLICAȚII ÎN CATALIZA ETEROGENĂ

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor materiale compozite poroase, sub formă de microsferă, cu o mare capacitate catalitică în procesele de decolorare a unor soluții apoase de coloranți ionici, toxici pentru mediul înconjurător, prin cataliză eterogenă.

În soluția unui polimer natural de tip polizaharidă este dispersat un material anorganic, de preferință nămoluri bogate în Fe, cu dimensiunea particulelor cuprinsă între 10 și 50 μm . Amestecul astfel obținut este introdus într-un criogenerator și supus unui proces de reticulare sub temperatura de îngheț a solventului, dimensiunea finală a microsferelor de compozit fiind de 0,5-1,5 mm, în funcție de condițiile de sinteză.

În timpul procesării apelor reziduale rezultate din activitățile industriale sunt de obicei generate cantități mari de nămoluri bogate în ioni ai metalelor grele. Aceste nămoluri sunt rezultate ca urmare a adăugării unor diferiți aditivi în procesul de purificare a apelor. Astfel, coagulanți precum săruri ferice (FeCl_3 sau $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), agenți de dedurizare a apei (de exemplu CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ și Na_2CO_3), precum și diverși flocluanți polimerici pot fi adăugați pentru ajustarea pH-ului și creșterea eficienței proceselor de floclurare și filtrare a contaminanților. Eliberarea acestor nămoluri în râuri, lacuri, canale colectoare sau depozitarea rezidurilor deshidratate nu reprezintă metode

ecologice prietenoase mediului sau opțiuni avantajoase economic. În consecință, este absolut necesară găsirea unor noi soluții mult mai adecvate dezvoltării strategiilor de gestionare durabilă a nămolului în conformitate cu normele actuale, mult mai stricte de mediu. În acest context, una din metodele de valorificare a nămolurilor care conțin Fe constă în amestecarea nămolului uscat cu rumeguș îmbogățit cu un oxidant, de ex. KNO_3 , iar amestecul format este utilizat pentru producția de combustibil peletat sau brichetat (EP 1 985 590 A1). După arderea combustibilului în instalații de încălzire, cenușa este amestecată cu HCl și, prin filtrarea fracției lichide reciclate, se obține FeCl_3 care va fi reutilizat ca agent de dedurizare în stațiile de tratare a apei (EP 1 985 590 A1). Un alt procedeu de tratare a efluenților cu un conținut ridicat de metale grele și de condiționare a nămolurilor rezultate constă în utilizarea unei polizaharide funcționalizate cu grupe oximă sau amină drept agent floclulant și de deshidratare a nămolurilor (US 20040217064A1). Valorificarea eficientă și economică a acestor nămoluri poate fi realizată și prin amestecarea lor cu mineralele argiloase urmată de calcinare, metoda care permite obținerea unui nou catalizator compozit încărcat cu ioni de Fe^{3+} (CN110314687A).

Problema tehnică, pe care această invenție o rezolvă, este încorporarea nămolurilor/deșeurilor bogate în Fe, rezultate dintr-o instalație de tratare a apelor uzate, în matrici polimerice poroase pe bază de polimeri naturali de tip polizaharidă și valorificarea/reutilizarea în practică a materialului obținut sub formă de suporturi catalitice în degradarea unor poluanți organici precum coloranții.

Principalul dezavantaj al materialelor polimerice pe bază de polizaharide constă în stabilitatea lor mecanică și chimică redusă ceea ce determină o capacitate rapidă de dezintegrare în medii puternic acide sau bazice, în timp ce dimensiunile lor la scară "nano" dau naștere la dificultăți de manipulare și separare după utilizare. Prin urmare, o atenție deosebită a fost acordată materialelor polimerice reticulate pe bază de polizaharide pentru reținerea și fixarea metalelor catalitice [J.R. Dodson, H.L. Parker, A. Muñoz García, A. Hicken, K. Asemave, T.J. Farmer, H. He, J.H. Clark, A.J. Hunt, Bio-derived materials as a green route for precious & critical metal recovery and re-use, Green Chem. 17 (2015) 1951–1965]. De exemplu, chitosanul a fost utilizat în

prevenirea atât a formării agregatelor metalice (îmbunătățirea dispersării nanoparticulelor) cât și a percolării metalului [E. Guibal, T. Vincent, R. Navarro, Metal ion biosorption on chitosan for the synthesis of advanced materials, *J. Mater. Sci.* 49 (2014) 5505–5518; E. Guibal, Heterogeneous catalysis on chitosan-based materials: a review, *Prog. Polym. Sci.* 30 (2005) 71–109]. Ținând cont de afinitatea crescută a chitosanului sau a derivaților de chitosan pentru diferite metale cum ar fi Cu(II), Co(II) și în special Pd(II), respectiv Pt(IV), a fost obținut un număr crescut de materiale catalitice cu suport polimeric care au fost testate în reacții de hidrogenare, oxidare, cuplare și cicloadiție, sau hidroaminare. Mai mult, obținerea de compozite pe bază de chitosan conținând particule de SnO₂ [V.K. Gupta, R. Saravanan, S. Agarwal, F. Gracia, M.M. Khan, J. Qin, R.V. Mangalaraja, Degradation of azo dyes under different wavelengths of UV light with chitosan-SnO₂ nanocomposites, *J. Mol. Liq.* 232 (2017) 423–430], ZnS [D. Pathania, D. Gupta, A.H. Al-Muhtaseb, G. Sharma, A. Kumar, M. Naushad, T. Ahamad, S.M. Alshehri, Photocatalytic degradation of highly toxic dyes using chitosan-g-poly(acrylamide)/ZnS in presence of solar irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A* 329 (2016) 61–68], TiO₂ [G. Xiao, H. Su, T. Tan, Synthesis of core-shell bioaffinity chitosan-TiO₂ composite and its environmental applications, *J. Hazard. Mater.* 283 (2015) 888–896] sau Cu₂O [Y. Wang, Y. Peia, W. Xiong, T. Liu, J. Li, S. Liu, B. Li, New photocatalyst based on graphene oxide/chitin for degradation of dyes under sunlight, *Int. J. Biol. Macromol.* 81 (2015) 477–482] a permis îmbunătățirea semnificativă a vitezei de degradare fotocatalitice a Metiloranjului și a Rhodaminei B. Într-o publicație recentă am demonstrat posibilitatea de a da o „Nouă Viață” materialelor compozite poroase pe bază de chitosan după reținerea ionilor de Cu(II), și anume utilizarea acestora în cataliză oxidativă a Metiloranjului [M.M. Lazăr, I.A. Dinu, M. Sillion, E.S. Drăgan, M.V. Dinu, Could the porous chitosan-based composite materials have a chance to a “NEW LIFE” after Cu(II) ion binding?, *Int. J. Biol. Macromol.* 131 (2019) 134–146].

Procedeu de obținere a materialelor compozite poroase, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate anterior, prin aceea că, la o soluție apoasă de polimeri naturali, de preferință polizaharide ionice, cu masa moleculară cuprinsă între 200 și 400 kDa și concentrația de 1,5-3%, sub agitare energetică se adaugă un material

anorganic, de preferință nămoluri bogate în Fe obținute din stația de epurare a apelor uzate rezultate din procesele industriale de fotogravură chimică, cu dimensiunea particulelor de 10...50 μm și cu un conținut de 5,65...11,14 % Fe, după care se adaugă un agent de reticulare, de preferință glutaraldehidă, capabil să reacționeze cu grupele funcționale ale polimerului natural, în raport de (0,4...1):10 față de componenta organică, agitarea continuându-se încă 20...40 min pe baie de gheață, amestecul astfel obținut fiind adăugat în picătură la o soluție de 0,05...0,1 M NaOH la un raport între faza apoasă continuă și cea dispersată de (6...10):1 în vederea obținerii materialului sub formă de microsfele de dimensiuni cuprinse între 0,5-1,5 mm, după care microsfelele de compozit sunt transferate în criogenator la $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ pentru formarea unei rețele macroporoase interconectate în matricea compozitului, după care microsfelele obținute sunt purificate prin spălare repetată cu apă distilată, rezultând un material compozit organic-anorganic cu o porozitate de 40...80 %, grad de umflare în soluții apoase de pH neutru de 12...16 g/g, și capacitate ridicată 85...95% de decolorare în cataliză eterogenă de tip Fenton a unor soluții apoase de coloranți ionici toxici pentru mediul înconjurător.

Procedeul de obținere a materialelor compozite poroase, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- utilizează materiale polimerice de tip polizaharidă drept matrice de bază a compozitelor, care provin din resurse regenerabile, sunt biodegradabile și au capacitate de chelatare foarte bună;
- reprezintă o metodă nepoluantă de valorificare a nămolurilor/deșeurilor bogate în Fe obținute ca produs secundar în stația de epurare a apelor uzate;
- obținerea de compozite poroase sub formă de microsfele este rapidă, nu necesită instalații complexe, iar apa este utilizată drept mediu de sinteză;
- încorporarea nămolurilor/deșeurilor bogate în Fe în matricele polimerice de tip polizaharidă este foarte benefică întrucât reduce cantitatea de

deseuri obținute din purificarea apelor, iar materialele rezultate prezintă activitate catalitică.

- materialul compozit obținut prezintă stabilitate mecanică și chimică excelentă și eficiență ridicată în reacții de cataliză consecutive în sistem eterogen de tip Fenton.
- reducerea efectelor nocive ale unor poluanți organici precum coloranții, prin dezvoltarea de noi suporturi catalitice utilizând materiale ieftine și tehnologii nepoluante.

Se dau în continuare, două exemple de realizare a invenției:

Exemplu 1. Într-un pahar Berzelius, s-au cântărit 10 g soluție de chitosan cu masa molară 400 kDa, cu concentrația de 3% (3 g chitosan dizolvat în 100 mL acid acetic 2%), peste care s-a adăugat sub agitare energetică, o dispersie formată din 0,075 g nămol și 5 mL apă distilată, agitarea continuându-se 20 min. La amestecul obținut, răcit în prealabil pe o baie de gheață, s-a adăugat 0,42 mL glutaraldehidă (5 %) sub agitare energetică, timp de aproximativ 10 min. Amestecul obținut a fost picurat cu ajutorul unei seringi în 50 mL în soluție de NaOH cu concentrația de 0,1 M, sub agitare la turația de 200 rpm. Microsferele de compozit au fost agitate timp de 1 h, la temperatura de 25 °C, după care au fost separate de faza apoasă și transferate în criogenator la -20 °C. După 24 h microsferele au fost scoase din criogenator, lăsate la dezgheț timp de 1h, spălate intens cu apă distilată și liofilizate. S-au obținut microsfere de culoare maronie cu o porozitate de 70 %, grad de umflare în soluții apoase de pH neutru de 14 g/g și o capacitate de decolorare a Metiloranjului în cataliză eterogenă de 90%.

Exemplu 2. Într-un pahar Berzelius, s-au cântărit 10 g soluție de chitosan cu masa molară 400 kDa, cu concentrația de 3% (3 g chitosan dizolvat în 100 mL acid acetic 2%), peste care s-a adăugat sub agitare energetică, o dispersie formată din 0,15 g nămol și 5 mL apă distilată, agitarea continuându-se 20 min. La amestecul obținut, răcit în prealabil pe o baie de gheață, s-a adăugat 0,42 mL glutaraldehidă (5 %) sub agitare energetică, timp de aproximativ 10 min. Amestecul obținut a fost picurat cu ajutorul unei seringi în 50 mL în soluție de NaOH cu concentrația de 0,1 M, sub agitare la turația de 200 rpm. Microsferele de compozit au fost agitate timp de 1 h, la temperatura de 25 °C,

după care au fost separate de faza apoasă și transferate în criogenator la $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. După 24 h microsferile au fost scoase din criogenator, lăsate la dezgheț timp de 1h, spălate intens cu apă distilată și liofilizate. Se obținut microsferile de culoare maro închis cu o porozitate de 50 %, grad de umflare în soluții apoase de pH neutru de 12 g/g și o capacitate de decolorare a Metiloranjului în cataliză eterogenă de 95%. Microsferile compozite au fost recuperate ușor prin filtrare după primul ciclu de reacție, au fost spălate, uscate și reutilizate dovedind o eficiență ridicată în reacții consecutive de decolorare a Metiloranjului în sistem eterogen de tip Fenton.

PROCEDEU DE OBȚINERE A UNOR MATERIALE COMPOZITE POROASE CU APLICAȚII ÎN CATALIZA ETEROGENĂ

REVEDICĂRI

1. Material compozit macroporos de tip criogel, sub formă de perle, cu proprietăți catalitice pentru aplicații în protecția mediului, **caracterizat prin aceea că**, este alcătuit din 58,8...59,7 % polimeri naturali, de preferință polizaharide ionice, cu masa moleculară cuprinsă între 200 și 400 kDa, 36,4...35,4 % nămol/deșeu cu un conținut de 5,65...11,14 % Fe, obținut din stația de epurare a apelor uzate rezultate din procesele industriale de fotogravură chimică, și 4,8...4,9 % glutaraldehidă în raport de 1:10 față de componenta organică.

2. Procedeu de obținere a materialului definit la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, la o soluție apoasă de polimeri naturali, de preferință polizaharide ionice, cu masa moleculară cuprinsă între 200 și 400 kDa și concentrația de 1,5-3%, sub agitare energetică se adaugă un material anorganic, de preferință, nămoluri bogate în Fe rezultate din stația de epurare a apelor uzate rezultate din procesele industriale de fotogravură chimică, cu dimensiunea particulelor de 10...50 μm și cu un conținut de 5,65...11,14 % Fe, după care se adaugă un agent de reticulare, de preferință glutaraldehidă, capabil să reacționeze cu grupele funcționale ale polimerului natural, în raport de (0,4...1):10 față de componenta organică, agitarea continuându-se încă 20...40 min pe baie de gheață, amestecul astfel obținut fiind adăugat în picătură la o soluție de 0,05...0,1 M NaOH la un raport între faza apoasă continuă și cea dispersată de (6...10):1 în vederea obținerii materialului sub formă de microsferă de dimensiuni cuprinse între 0,5-1,5 mm, după care microsferăle de compozit sunt transferate în criogenerator la -20 °C pentru formarea unei rețele macroporoase interconectate în matricea compozitului, după care microsferăle obținute sunt purificate prin spălare repetată cu apă distilată, rezultând un material compozit organic-anorganic cu o porozitate de 40...80 %, grad de umflare în soluții apoase de pH neutru de 12...16 g/g, și capacitate ridicată 85...95% de decolorare în cataliză eterogenă a unor soluții apoase de coloranți ionici.