



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00809

(22) Data de depozit: 29/12/2021

(41) Data publicării cererii:
30/06/2022 BOPI nr. 6/2022

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

(72) Inventatori:
• OANCEA FLORIN, STR.PAȘCANI NR.5,
BL.D 7, SC.E, ET.2, AP.45, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;

• CONSTANTINESCU-ARUXANDEI DIANA,
ȘOS.MIHAI BRAVU NR.297, BL.15A, SC.A,
AP.5, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• MIHĂILĂ ELIZA GABRIELA,
BD.RÂMNICU SĂRAT, NR.6, BL.21B, SC.A,
ET.7, AP.45, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;
• POPA DARIA GABRIELA, STR.BISTRIȚEI,
NR.2, PLOIEȘTI, PH, RO

(54) ADSORBENT PENTRU BIOXID DE CARBON PE BAZĂ
DE COJI DE OUĂ ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unei compoziții de adsorbent pentru bioxid de carbon pe bază de calciu poros produs din coji de ouă. Procedeu, conform invenției, constă în etapele: spălarea cojilor de ouă pentru îndepărtarea conținutului organic, adăugarea de clorură de colină, măcinarea amestecului, adăugarea de soluții concentrate de acid clorhidric, lactic sau formic, în raport stoichiometric, sinteza în

câmp de microunde a solventului eutactic format între sărurile de calciu ale acizilor clorhidric, lactic sau formic și clorura de colină și uscarea solventului eutectic format, rezultând o compoziție cu eficiență ridicată în fixarea bioxidului de carbon din diferite amestecuri gazoase.

Revendicări: 2



ADSORBENT PENTRU BIOXID DE CARBON PE BAZĂ DE COJI DE OUĂ ȘI PROCEDEU DE OBTINERE

Prezenta invenție se referă la o compoziție pe bază de coji de ouă, destinată fixării eco-eficiente a bioxidului de carbon din diferite amestecuri gazoase, ca și la procedeul de obținere a acestui adsorbent.

Sunt cunoscute diferite tipuri de adsorbenți pentru CO₂ pe bază de coji de ouă. Utilizarea cojilor de ouă ca adsorbenți pentru CO₂ reduce impactul pe care acest subprodus al industriei alimentare îl are asupra mediului (Baláz et al., 2021). În același timp, adsorbenții pentru CO₂ pe bază de coji de ouă valorifică superior porozitatea ridicată a acestora (Salaudeen et al., 2019). În cojile de ouă, carbonatul de calciu este prezent sub formă de microcristale de calcit, precipitate în nodurile unei matrici glicoproteice (Le Roy et al., 2021). Calcinarea pentru obținerea oxidului de calciu și utilizarea ca adsorbent (inclusiv după hidratare) menține și chiar amplifică acest tip de porozitate a structurii minerale (Awogbemi et al., 2020).

Pentru a optimiza structura poroasă a oxidului de calciu care favorizează reacția de carbonatare brevetul SUA 7678351 B2 descrie un procedeul de producere a unui adsorbent pe bază de coji de ouă, care implică pretratarea cojilor de ouă cu acid acetic, de concentrații variabile, între 1 m și 10 M, urmată de calcinarea cojilor de ouă în prezență de vapori de apă și în atmosferă protectoare de azot. Dezavantajul procedeului de mai sus este că triplează amprenta de carbon a oxidului de calciu format din carbonat de calciu. În mod obișnuit aceasta este de 0,785 tone CO₂ la 1 tonă de oxid de calciu (conform stoichiometriei reacției de descompunere, 56 kg de oxid de calciu și 44 kg bioxid de carbon). Prin conversia carbonatului în acetat de calciu și descompunerea în acetat amprenta de carbon crește de trei ori, pentru că sunt trei moli CO₂ produși pentru 1 mol de oxid de calciu.

Brevetul RO 133975 B1 se referă la un procedeul de obținere a unei nanopulberii de hidroxid de calciu din coji de ouă. Procedeul 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. Dezavantajul acestui procedeul este faptul că utilizează hidroxid de sodiu, compus care are o amprentă de carbon ridicată, de 1,59 tone CO₂ per tonă de produs

(Hong et al., 2014). De asemenea, un alt dezavantaj este determinat de potențarea toxicității hidroxidului de calciu datorită formei de nanoparticule separate, care are o biodisponibilitate mai ridicată – și implicit, o toxicitate mai ridicată (Mohamed, 2021).

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este de a obține o compoziție pe bază de calciu poros produs din coji de ouă, cu eficiență ridicată în absorbția de CO₂ și care să implice o amprentă de carbon redusă rezultată din procesul de producere.

Compoziția, conform invenției, este alcătuită din următoarele componente: 54,2 - 65,1 grame săruri de calciu ale acizilor clorhidric, lactic sau formic, provenite din carbonatul de calciu existent în cojile de ouă, 33,9 – 44,3 grame de clorură de colină, 0,3-1,2 grame material organic și apă reziduală până la 100 grame.

Procedeele de obținere a compoziției de mai sus este alcătuit din următoarele etape:

- Spălarea cu jet de apă a cojilor de ouă pentru îndepărtarea urmelor de albuș și gălbenuș;
- Adăugarea peste cojile de ouă de clorură de colină, în raport masic de 1,325-1,35 grame de clorură de colină la 1 gram de coji de ouă;
- Măcinarea amestecului de coji de ouă – clorură de colină timp de 2 ore, într-o moară cu bile, la 250 rotații pe minut, în raport de 10 părți amestec la 1 parte bile de măcinat, și obținerea unui amestec care are dimensiuni sub 0,1 mm;
- Transferul amestecului într-un vas de reacție din sticlă termorezistentă și adăugare de soluții concentrate de acid clorhidric, lactic sau formic, în raport stoichiometric, calculat conform reacției dintre respectivii acizi și carbonatul de calciu din cojile de ouă;
- Sinteza în câmp de microunde a solventului eutectic format între sărurile de calciu ale acizilor clorhidric, lactic sau formic și clorura de colină, la o la o putere incidentă de 1200 W și o frecvență de 2450 MHz, timp de 20 min, sub vacuum, care inițial este de 30 mbari, și care crește până la 0,3 bari la punctul maxim de încălzire;
- Uscarea în concentrator centrifugal sub vid, la 30 mbari și 5000xg, timp de 30 min, a solventului eutectic format între sărurile de calciu ale acizilor clorhidric, lactic sau formic și clorura de colină.

Compoziția și procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- Menținerea unei structuri cu porozitate ridicată datorită efectului protector exercitat de clorura de colină față de glicoproteinele care alcătuiesc matricea cojilor de ouă;
- O eficiență ridicată în fixarea CO₂, care are loc în două etape, solubilizarea CO₂ în spațiile libere dintre donorii și acceptorii de legături de hidrogen din componența

solvenților eutectici, și imobilizarea sub formă de carbonat prin reacții de formare a carbonatului de calciu;

- O amprentă de carbon redusă, datorită unor consumuri de energie reduse;
- O toxicitate redusă, pentru că fixarea CO₂ este favorizată de o macrostructură care este nanoporoasă și nu de nanoparticule care sunt libere

În continuare se prezintă exemple de realizare care ilustrează invenția fără a limita domeniul de aplicare.

Exemplu 1. Se iau coji de ouă rezultate de la incubatoarele de pui de găină și se spală cu jet de apă pentru îndepărtarea urmelor de albuș și gălbenuș. Se cântăresc cu precizie 100 grame de coji de ouă rezultate de la incubatoarele de pui de găină și se trec în mojarul de agat al unei mori cu bile împreună cu 10 bile de agat. Peste cojile de ouă și bilele de agat se adaugă 135 grame de clorură de colină. Raportul masic clorură de colină – coji de ouă este de 1,35 grame de clorură de colină la 1 gram de coji de ouă, iar raportul din amestec și bilele de agat este 10 grame amestec la 1 gram bile de măcinat. Se macină amestecul de coji de ouă – clorură de colină timp de 2 ore, într-o moară cu bile (de ex. Retsch PM400, Verder Scientific, Haan, Germania). Moara cu bile este operată la 250 rotații pe minut. La finalul procesului de măcinare se obține un amestec care are dimensiuni sub 0,1 mm.

Pulberea rezultată se transferă cantitativ într-un vas de reacție din sticlă termorezistentă prevăzut cu capac cu gât rodat și se adaugă 198 ml de soluție 10 M de acid clorhidric. După finalizarea reacției de efervescentă se fixează capacul pe vasul de reacție din sticlă cu cleme de teflon, și se montează cu într-un reactor cu microunde (Minilabotron 2000, Sairem, Neyron, Franța), cu gâtul rodat în sus, în afara incintei iradiate cu microunde. Pe gâtul rodat se fixează un refrigerent spiralat, care se ancorează pe diagonală de 2 din picioarele de sprijin ale stativul de susținere a reactorului cu microunde și căruia i se adaugă o trapă de vapor și vas tampon de vid care se conectează la o pompă de vid. Se procedează la sinteza în câmp de microunde a solventului eutectic. Acesta se formează între clorura de calciu și clorura de colină. Se lucrează la o la o putere incidentă de 1200 W și o frecvență de 2450 MHz, timp de cel puțin 20 min, sub vacuum, care inițial este de 30 mbari, și care crește până la 0,3 bari la punctul maxim de încălzire. Lichidul rezultat în vasul de reacție se trece cantitativ în tuburi de 250 ml ale unui concentrator centrifugal (ca de ex. MaxiVac Evaporators, Labogene, Lillerod, Danemarca). Se echilibrează tuburile de centrifugă și se usucă la 20 mbari și 5000xg timp de 30 minute. Solventul eutectic format se trece în vase închise ermetic și se păstrează în exsicator până la utilizare.

Compoziția rezultată este alcătuită din următoarele componente: 61,2 grame clorură de calciu, 38,4 grame de clorură de colină, 0,3 grame material organic și apă reziduală până la 100 grame. În cazul în care se utilizează ca adsorbent pentru CO₂ materialul rezultat are o capacitate de adsorbție de 16%, care este apropiată de cea raportată pentru cojile de ouă calcinate, la care se produce o saturare a fazei solide (Salaudeen et al., 2019).

Exemplu 2. Se lucrează ca în Exemplul 1 cu următoarele diferențe. Se folosesc coji de ouă din industria alimentară (de la producerea pulberii de ouă). Peste cojile de ouă și bilele de agat se adaugă 133,5 grame de clorură de colină. Raportul masic clorură de colină – coji de ouă este de 1,335 grame de clorură de colină la 1 gram de coji de ouă provenite din industria alimentară. Se folosește o soluție de acid lactic 85%. Se adaugă 209,65 grame de soluție 85% acid lactic peste amestecul coji de ouă – clorură de colină. Compoziția rezultată este alcătuită din următoarele componente: 65,1 grame lactat de calciu, 33,9 grame de clorură de colină, 0,7 grame material organic și apă reziduală până la 100 grame.

Exemplu 3. Se lucrează ca în Exemplul 1 cu următoarele diferențe. Se folosesc coji de ouă din industria alimentară organică / ecologică (de la producerea pulberii de ouă provenite din exploatații ecologice). Peste aceste coji de ouă, care au un conținut mai ridicat de proteine, și peste bilele de agat se adaugă 132,5 grame de clorură de colină. Raportul masic clorură de colină – coji de ouă este de 1,325 grame de clorură de colină la 1 gram de coji de ouă provenite din industria alimentară. Se folosește acid formic. Se adaugă cu grijă 91 grame acid formic peste amestecul coji de ouă – clorură de colină. Compoziția rezultată este alcătuită din următoarele componente: 44,3 grame formiat de calciu, 54,2 grame de clorură de colină, 1,2 grame material organic și apă reziduală până la 100 grame.

14

Fișă bibliografică

Awogbemi, O., Inambao, F., & Onuh, E. I. (2020). Modification and characterization of chicken eggshell for possible catalytic applications. *Heliyon*, 6(10), e05283. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05283>

Baláž, M., Boldyreva, E. V., Rybin, D., Pavlović, S., Rodríguez-Padrón, D., Mudrinić, T., & Luque, R. (2021). State-of-the-Art of Eggshell Waste in Materials Science: Recent Advances in Catalysis, Pharmaceutical Applications, and Mechanochemistry [Review]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 8(1522). <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.612567>

Hong, J., Chen, W., Wang, Y., Xu, C., & Xu, X. (2014). Life cycle assessment of caustic soda production: a case study in China. *Journal of Cleaner Production*, 66, 113-120. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.10.009>

Le Roy, N., Stapane, L., Gautron, J., & Hincke, M. T. (2021). Evolution of the Avian Eggshell Biomineralization Protein Toolkit – New Insights From Multi-Omics [Review]. *Frontiers in Genetics*, 12(680). <https://doi.org/10.3389/fgene.2021.672433>

Mohamed, H. R. H. (2021). Induction of genotoxicity and differential alterations of p53 and inflammatory cytokines expression by acute oral exposure to bulk-or nano-calcium hydroxide particles in mice" Genotoxicity of normal-and nano-calcium hydroxide". *Toxicology Mechanisms and Methods*, 31(3), 169-181.

Salaudeen, S. A., Al-Salem, S. M., Heidari, M., Acharya, B., & Dutta, A. (2019). Eggshell as a carbon dioxide sorbent: Kinetics of the calcination and carbonation reactions. *Energy & Fuels*, 33(5), 4474-4486.

Revendicări

1. Compoziție de adsorbent pentru bioxid de carbon conform invenției, **caracterizată prin aceea că** este alcătuită din următoarele componente: 54,2 - 65,1 grame săruri de calciu ale acizilor clorhidric, lactic sau formic, provenite din carbonatul de calciu existent în cojile de ouă, 33,9 – 44,3 grame de clorură de colină, 0,3-1,2 grame material organic și apă reziduală până la 100 grame.

2. Procedeele de obținere a compoziției conform invenției caracterizat prin aceea că este alcătuit din următoarele etape: spălarea cu jet de apă a cojilor de ouă pentru îndepărtarea urmelor de albuș și gălbenuș; adăugarea peste cojile de ouă de clorură de colină, în raport masic de 1,325-1,35 grame de clorură de colină la 1 gram de coji de ouă; măcinarea amestecului de coji de ouă – clorură de colină timp de 2 ore, într-o moară cu bile, la 250 rotații pe minut, în raport de 10 părți amestec la 1 parte bile de măcinat, și obținerea unui amestec care are dimensiuni sub 0,1 mm; transferul amestecului într-un vas de reacție din sticlă termorezistentă și adăugare de soluții concentrate de acid clorhidric, lactic sau formic, în raport stoichiometric, calculat conform reacției dintre respectivii acizi și carbonatul de calciu din cojile de ouă; sinteza în câmp de microunde a solventului eutectic format între sărurile de calciu ale acizilor clorhidric, lactic sau formic și clorura de colină, la o la o putere incidentă de 1200 W și o frecvență de 2450 MHz, timp de 20 min, sub vacuum, care inițial este de 30 mbari, și care crește până la 0,3 bari la punctul maxim de încălzire; uscarea în concentrator centrifugal sub vid, la 30 mbari și 5000xg, timp de 30 min, a solventului eutectic format între sărurile de calciu ale acizilor clorhidric, lactic sau formic și clorura de colină.