



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2020 00835**

(22) Data de depozit: **16/12/2020**

(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:  
• **DIMA ȘTEFAN OVIDIU, STR.ODOBEȘTI,  
NR.5B-5C, BL. M7-M7B, SC.B, ET.6, AP.72,  
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNOR BIOMATERIALE  
CARBONICE POROASE NANOSTRUCTURATE PE BAZĂ  
DE CĂRBUNE HIDROTERMAL, BIOPOLIMERI ȘI  
CATALIZATORI METALICI, CU ROL  
ADSORBANT-CATALITIC PENTRU DEPOLUAREA APELOR**

(57) Rezumat:

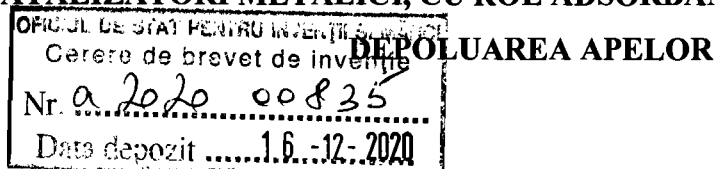
Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor biomateriale carbonice multifuncționale nanostructurate adsorbant - catalitice pe bază de cărbune hidrotermal/ biocărbune, biopolimeri și catalizatori metalici, biomateriale destinate depoluării apelor de suprafață sau reziduale prin adsorbția și/sau conversia catalitică a poluanților în compuși nepoluauți. Procedeu de obținere conform invenției a biomaterialelor carbonice adsorbant - catalitice a utilizat biomasă reziduală

mărunțită de tipul paielor de grâu sau cocenilor de porumb cu dimensiunea mai mică de 2 mm și apă supraîncălzită subcriticală la temperaturi de până la 260°C și presiuni de până la 120 atm, biopolimeri pentru nanostructurare de tipul alginat, amidon, nanoceluloză bacteriană, chitosan, colagen și catalizatori metalici multivalenți de tipul Fe, Cu, Ce, Ti, Ni, Zn, Au.

Revendicări: 5



**PROCEDEU DE OBTINERE A UNOR BIOMATERIALE CARBONICE POROASE  
NANOSTRUCTURATE PE BAZĂ DE CĂRBUNE HIDROTERMAL, BIOPOLIMERI ȘI  
CATALIZATORI METALICI, CU ROL ADSORBANT-CATALITIC PENTRU**



Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a unor biomateriale carbonice multifuncționale nanostructurate adsorbant-catalitice pe bază de cărbune hidrotermal / biocărbune, biopolimeri și catalizatori metalici, biomateriale destinate depoluării apelor de suprafață sau reziduale prin adsorbția și / sau conversia catalitică a poluanților în compuși nepoluanți. Biomaterialele carbonice adsorbant-catalitice au fost obținute prin metode ecologice, utilizând biomasă reziduală mărunțită de tipul paielor de grâu sau cocenilor de porumb, și apă supraîncălzită subcritică, biopolimeri pentru nanostructurare, de tipul alginat, amidon, nanoceluloză bacteriană, chitosan, colagen, și catalizatori metalici multivalenți de tipul Fe, Cu, Ce, Ti, Ni, Zn, Au.

Depoluarea apelor de suprafață și a celor provenite din efluenți industriali reprezintă un subiect de cercetare foarte activ și studiat pe multiple direcții și abordări, atât datorită legislației în vigoare care impune concentrații maxim admise pentru diferite clase de compuși, cât și datorită spiritului inovativ în domeniul materialelor adsorbante pentru poluanții din ape [1-5].

Carbonizarea hidrotermală a biomasei este o abordare promițătoare pentru a sintetiza diferite materiale carbonice, datorită procesului relativ simplu, ecologic, costurilor reduse și materiei prime provenită din resurse regenerabile [6-9]. Deși au fost explorate multe aplicații ale materialelor carbonice din HTC provenite din biomasă, foarte puține studii s-au concentrat asupra oxidării catalitice a poluanților organici din ape reziduale [10,11].

Cărbunele activ posedă bune proprietăți adsorbante precum suprafață specifică și porozitate mari, precum și o bogată chimie a suprafeței ce permite funcționalizarea cu grupări specifice pentru aplicații țintite pe anumiți poluanți [9,11,12]. În ultima decadă, cercetările s-au orientat către conversia biomasei reziduale în materiale carbonice cu proprietăți adsorbante pentru poluanții din apele industriale și menajere. O metodă generală de obținere a biocărbunelui / cărbunelui activ demarează cu un pre-tratament fizico-mecanic de mărunțire, uscare și sitare a biomasei pentru selectarea particulelor de dimensiuni mici și suprafață specifică mare [13,14]. Procesul de carbonizare a biomasei are loc în atmosferă inertă, la 300-500°C, când are loc eliminarea compușilor volatili și gudroanelor, respectiv formarea biocărbunelui (HTC, biochar).



Carbonizarea hidrotermală este o tehnică relativ nouă de sintetizare a cărbunelui activ, care cunoaște un trend ascendent ca urmare a câtorva avantaje ale procesului [7,9,15-18]. În primul rând, procesul de conversie hidrotermală este ecologic deoarece utilizează doar apă subcritică supraîncălzită, sau uneori cantități mici de acizi, baze sau alți inițiatori / catalizatori [19-23].

În prezent, cărbunele activ folosit în procesele de epurare a apelor reziduale este produs din materiale lemnoase, nuci de cocos, cărbune și lignit [24,25]. Cărbunele activ posedă bune proprietăți adsorbante precum suprafață specifică și porozitate mari, precum și o bogată chimie a suprafeței ce permite funcționalizarea cu grupări specifice pentru aplicații țintite [26-28]. În ultima decadă, cercetările s-au orientat către conversia biomasei reziduale în materiale carbonice cu proprietăți adsorbante pentru poluanții din apele industriale și menajere.

O metodă generală de obținere a cărbunelui activ demarează cu un pre-tratament fizico-mecanic de mărunțire, uscarea și sitare a biomasei pentru selectarea particulelor de dimensiuni mici și suprafața specifică mare [13,14]. Procesul de carbonizare a biomasei are loc în atmosfera inertă, la 300-500°C, când are loc eliminarea compusilor volatili și gudroanelor, respectiv formarea biocarbunelui (biochar). Carbonizarea hidrotermală este o tehnică relativ nouă de sintetizare a cărbunelui activ care cunoaște un trend ascendent ca urmare a câtorva avantaje ale procesului. În primul rând, procesul de conversie hidrotermală este ecologic deoarece utilizează apă subcritică, sau uneori cantități mici de acizi, baze sau alți inițiatori [19].

Activitatea catalitică a CC-80 pentru activarea PS a fost universală în degradarea diferitelor poluanți organici, comparabili cu diferiți catalizatori metalici și catalizatori fără metale raportate, aplicat la un interval de pH larg (pH 3-9), și ușor regenerat prin calcinare. Radical quenching și experimente EPR au demonstrat mecanism nonradical pentru oxidarea AO7 în Sistem CC-80 / PS. Rata de reacție a oxidării catalitice a AO7 a fost examinată ca funcție de volumul mezo- / macropore și de diametrul particulelor în criogeluri de carbon și aproape liniar corelațiile au reflectat faptul că reacțiile de activare PS au avut loc în principal pe suprafața mezo- / macroporous în criogeluri de carbon.

**Invenția CN110697831** dezvăluie un element de filtrare cu carbon activat. Elementul filtrant cu carbon activat cuprinde un corp de carbon activat, în care în corpul de carbon activat se formează o cavitate concavă care să permită curgerea lichidului extern; iar cavitatea concavă este îngustată de sus în jos. Cavitatea concavă se formează în corpul de carbon activat, în timpul filtrării, lichidul extern intră în cavitatea concavă, lichidul nu numai că poate ieși după ce a fost filtrat din partea inferioară a cavității concave, dar poate ieși și după ce a fost filtrat din peretele lateral. suprafața cavității concave, și anume aria de filtrare a lichidului este crescută în timp.



cavitatea concavă este îngustată de sus în jos, presiunea pe suprafața peretelui lateral al cavității concave este crescută, iar lichidul se poate extinde în suprafața peretelui lateral al cavității concave pentru filtrare; iar prin adoptarea modului, eficiența filtrării este îmbunătățită, timpul de filtrare este scurtat, iar utilizarea este mai convenabilă și mai rapidă.

**Invenția CN110560020** prezintă o metodă de recuperare și utilizare a unui agent de tratare a apei, agent de decolorare HEDP, carbon activat. Metoda cuprinde următoarele etape: amestecarea carbonului reciclat activ cu apă pură într-un fierbător de tratare cu carbon activat, efectuarea spălării cu apă, efectuarea unei separații de presare cu filtru pentru a obține o soluție de spălare bogată în acid 1-hidroxietiliden-1,1-difosfonic, pentru HEDP producerea, amestecarea carbonului activ spălat cu o anumită cantitate de soluție apoasă de peroxid de hidrogen și realizarea unei separații de presare regeneratoare și de filtrare pentru a obține carbon activat regenerat pentru decolorarea acidului 1-hidroxietiliden-1,1-difosfonic și a unui lichid regenerat pentru producere un produs compus. Metoda prezintă avantajele recuperării acidului 1-hidroxietiliden-1,1-difosfonic din carbonul activ, creșterea ratei de reciclare, economisirea energiei, reducerea consumului, reducerea mare a cantității de utilizare a carbonului activ și a capacității de utilizare a carbon activat reciclat, nici o generație de trei deșeuri, verdeță și prietenie cu mediul.

In **invenția CN110143639** se dezvăluie un element filtrant cu carbon activat pentru purificarea apei. Elementul de filtru cu carbon activat cuprinde o conductă de primire a apei, o conductă de element de filtrare și o conductă de evacuare a apei, în care conducta elementului de filtru are formă de S; conducta de primire a apei este conectată detașabil cu capătul superior al conductei elementului filtrant; conducta de evacuare a apei este conectată detașabil cu capătul inferior al conductei elementului filtrant; iar conducta de primire a apei și conducta de evacuare a apei sunt în formă de L. Elementul filtrant cu carbon activat pentru filtrul de purificare a apei din invenție adsorbe culorile străine și mirosul deosebit în apa brută, elimină materiile organice din apa brută și îmbunătățește calitatea și gustul apei brute printr-un strat granular de carbon activat; prin îmbunătățirea materialului unui manșon elastic din cauciuc, elementul filtrant cu carbon activat are proprietăți mecanice excelente ignifuge; întrucât conducta elementului de filtru are formă de S, debitul de curgere a apei poate fi redus, astfel încât eficiența de purificare a apei poate fi îmbunătățită; iar proiectarea separată a conductei de primire a apei, a conductei elementului de filtrare și a conductei de evacuare a apei permite reducerea costului, iar în cazul înlocuirii, trebuie înlocuită numai țeava elementului filtrant în timp ce conducta de primire a apei și conducta de ieșire a apei poate fi utilizat continuu.



**Invenția RO127640B1** propune un procedeu de decontaminare a apelor reziduale cu conținut de coloranți, provenite din industria textilă, utilizând un agent de decontaminare macrociclic de tip rășină cationică cu matrice polimerică stiren-vinilbenzenică din clasa calixarenelor, pe bază de fenoli para-substituiți cu o aldehydă, de tipul p-terțbutilcalixarene. Dezavantajele acestor tipuri de materiale sunt complexitatea, costurile de obținere, și etapele consumatoare de timp și solvenți, de regenerare / recuperare agent decontaminant.

Procedeul de obținere a biomaterialelor multifuncționale adsorbant-catalitice presupune 4 etape principale:

**1. Obținerea cărbunelui hidrotermal - HTC**, sau biocărbune, din biomasă reziduală mărunțită până la dimensiuni mai mici de 2 mm, utilizând doar apă distilată supraîncălzită, în condiții subcritice și presiune auto-generată termic, realizate într-un reactor ermetic sau autoclavă ermetică rezistentă la temperaturi de până la 260°C și presiuni de până la 120 atm.

Cărbunele hidrotermal HTC, se poate obține din biomasă reziduală : paie de grâu, coceni de porumb, vreji de roșii, fasole, rapiță, salcie energetică, iarbă de câmp, etc. mărunțită mecanic până la dimensiuni mai mici de 2mm, apoi prin carbonizare hidrotermală, utilizând apă supraîncălzită subcritică 140...260°C, într-un reactor ermetic sau autoclavă ermetică rezistentă la presiuni de 50-120 atm, auto-generate *in situ*. Apa supraîncălzită subcritică se comportă ca un solvent acid care destructurează hemicelulozele și celuloza din biomasă și, în funcție de durata procesului 4h...24h, creează structuri carbonice nano- și micro-particule, sfere, bastonașe. Acest proces poartă denumirea de carbonizare hidrotermală, fiind echivalentul intensificat al procesului de carbonificare naturală a biomasei în decurs de 50.000 - 5 milioane de ani, cu formarea cărbunelui și țițeiului. La finalul procesului de carbonizare hidrotermală, reactorul / autoclava se lasă să se răcească, apoi cele două faze, lichidă și solidă, se separă prin filtrare.

În prezenta invenție, subprodusele vegetale luate în studiu, respectiv coceni de porumb, paie de grâu și iarbă de câmp au fost supuse întâi unui pre-tratament mecanic de mărunțire și sitare până la dimensiuni mai mici de 2 mm. Pentru conversia hidrotermală s-a lucrat cu un raport de 1:10..20 m/v biomasă: apă, un exemplu de rețetă fiind: 5 g biomasă mărunțită la 50-100 mL apă distilată, timp de 4-24h. Faza solidă este reprezentată de cărbunele hidrotermal, supus ulterior spălării cu apă distilată și uscării la 50-60°C. Faza lichidă conține compuși biochimici de interes industrial și comercial, de tipul alcoolilor, fenolilor, acizilor humici și fulvici, precum și compuși cu potențial de biosolvenți, biocombustibili, biofertilizanți lichizi sau de molecule-platformă de tipul acidului levulinic, furfural, hidroximetil furfural, alcani, alchene, aldehide, alcadiene, anhidride, esteri etc. [29-31], compoziția fazei lichide fiind determinată prin

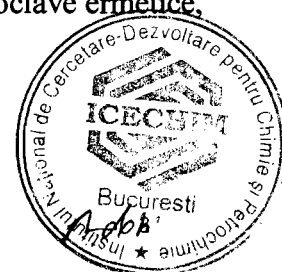


cromatografie de lichide HPLC. Acești compuși „platformă” au avantajul de a putea fi ulterior convertiți în diferite alte produse cu utilizări practice, uzual obținute din petrol. Furfuralul, acidul levulinic (și derivații săi, esterii etilici) și hidroxi-metil-furfural sunt printre primii 10 intermediari în prelucrarea biomasei, cu potențial semnificativ pentru dezvoltare ulterioară. Două dintre utilizările acestor compuși sunt realizarea de biosolvenți sau obținerea de aditivi pentru bio-combustibili. Biosolvenții sau solvenții „verzi” sunt substanțe organice obținute din resurse naturale regenerabile, ca de exemplu: alcooli, glicoli, dioli, acizi și esteri lactici, D-limonen, ester metilic de soia, esteri de acizi grași, glicerină, acid succinic, uleiuri vegetale, etc. și sunt utilizați în aplicații practice cum ar fi: produse de curățenie casnice și industriale, vopsele și acoperiri de protecție, adezivi, cerneluri tipografice, etc. [32,33].

**2. Obținerea unor biocompozite de biopolimeri cu 10-50% HTC** prin dispersarea omogenă a nano/microparticulelor de cărbune HTC în soluții de 1-10 g/L biopolimeri de tipul alginat, amidon, chitosan, nanoceluloză bacteriană, collagen. Această etapă presupune prepararea inițială a unor soluții de biopolimeri în apă pe o plită cu încălzire și agitare magnetică, cu sau fără aditivi de solubilizare, în concentrații de 1-10 g/L biopolimer uscat în apă. Când soluția biopolimerică este omogenă, adică după 20-60 min, în funcție de biopolimer, se adaugă treptat o cantitate de 10-50% pulbere uscată de cărbune HTC, până la obținerea unei paste vâscoase omogene. Prin dispersarea nano- și microparticulelor carbonice HTC în soluția de biopolimer se obțin biocompozite biopolimerice carbonice.

**3. Obținerea unor nanobiocompozite metalice** prin adăugarea în biocompozitele HTC-biopolimeri de 0.1...1% nanoparticule metalice, soluții coloidale, sau soluții ionice de concentrații 0.1...1% ale metalelor de interes, de tipul Fe, Cu, Ce, Ti, Ni, Zn, Au, sau alte metale cu activități catalitice de oxido-reducere în reacțiile de descompunere a diversilor compuși organici, coloranți sau poluanți ai apelor de suprafață sau reziduale. Metalele multivalente formează clusteri activi catalitic cu C și N din structurile carbonice aromatice din structurile carbonice HTC, creând centri stabili cu activitate catalitică sinergică în descompunerea compușilor organo-chimici poluanți prin reacții de oxido-reducere a legăturilor C-O și C-N din poluanți.

**4. Obținerea hidrotermală a unor biomateriale carbonice nanostructurate multifuncționale**, poroase, stabile termic, mecanic și chimic, având proprietăți adsorbant-catalitice sinergice asupra poluanților organici și chimici din apele de suprafață sau reziduale, biomateriale obținute prin carbonizare hidrotermală în reactoare sau autoclave ermetice, la temperaturi de până la 350°C și 150 atm, timp de 2...12h.



Biomaterialele adsorbant-catalitice nanostructurate pe bază de cărbune hidrotermal, biopolimeri și catalizatori metalici s-au dovedit eficiente în adsorbția și / sau descompunerea compușilor organici și coloranților din ape contaminate, cu o eficiență de 40-90%, în funcție de concentrația inițială a colorantului / poluantului, de raportul adsorbant : poluant și de timpul de contactare 15 min - 12 h.

**Invenția prezintă următoarele avantaje:**

- Pentru obținerea cărbunelui hidrotermal HTC se utilizează materii prime vegetale ieftine, diversificate, regenerabile, disponibile, și care nu sunt în concurență directă cu lanțurile alimentare, de exemplu paie de grâu, coceni de porumb, frunze uscate, vreji de roșii, fasole, rapiță, salcie energetică, iarbă de câmp, etc.

- Procedul de carbonizare hidrotermală este un procedeu ecologic care utilizează doar apă, fără alți solvenți, aditivi sau catalizatori. De asemenea, din proces nu rezultă gaze cu efect de seră sau poluante, de tipul CO, CO<sub>2</sub>, sau oxizi de azot NO<sub>x</sub>, acestea transformându-se în biocompuși utili care se regăsesc condensate în faza lichidă.

- Procedul de carbonizare hidrotermală nu este mare consumator energetic, lucrându-se la temperaturi relativ mici, de 140-350°C, comparativ cu temperaturile pirolitice de 600-1000°C de obținere a altor materiale carbonice. De asemenea, nu necesită echipamente foarte performante, sau operatori cu studii superioare sau cu experiență vastă.

- Pentru nanostructurarea materialelor carbonice adsorbante se utilizează biopolimeri ieftini, comerciali sau proveniți din fluxurile secundare ale altor procese.

- Pentru inducerea efectului catalitic biomaterialelor carbonice nanostructurate, se pot utiliza soluții ale unor săruri metalice comerciale ieftine.

- Efectul adsorbant-catalitic se bazează pe efectul sinergic al structurii organice-carbonice nanoporoase și proprietățile catalitice de oxido-reducere ale metalelor din nanostructurile HTC.

- Biomaterialele carbonice nanostructurate adsorbant-catalitice pot fi regenerate prin spălare cu apă, apă-etanol și / sau termic la temperaturi de până în 350°C, cu recuperarea unor compuși utili industrial și/sau nepoluanti pentru mediul acvatic.



## Exemple de realizare

### Exemplul 1:

**Etapa 1.** 12 g paie de grâu mărunțite mecanic și sitate până la dimensiuni mai mici de 2mm se amestecă cu 100 mL apă distilată, se adaugă în reactor pentru a obține un grad de umplere de 80% din capacitate, se închide ermetic, se pornește încălzirea la temperatura și perioada dorite (140...200°C, 4h...24h, de exemplu 200°C timp de 12h) și are loc carbonizarea hidrotermală, cu formare de 10 g cărbune HTC și fază lichidă îmbogățită în compuși organici. Se separă cărbunele HTC prin filtrare gravitațională sau la vid, se spală cu 0.5-1 L apă distilată, și se lasă la uscat la 60°C timp de 24h. **Etapa 2.** Se dispersează 20 g cărbune HTC obținut în Etapa 1 în 120 mL soluție alginat de Na (biopolimer) de concentrație 2 g/L (0.24 g alginat Na pudră în 120 mL apă) preparată prin dizolvare pe o plită cu încălzire la 80°C și agitare magnetică, până la obținerea unei paste vâscoase omogene, astfel obținându-se biocompozite biopolimerice carbonice. În **etapa 3** se adaugă 1 mL soluție coloidală de nanoparticule de Au (comercială) la biocompozitul biopolimeric HTC-alginat obținut în Etapa 2, obținându-se un biocompozit biopolimeric cu catalizator metalic de Au. **Etapa 4.** Biomaterialul din Etapa 3, reprezentând 140 g biocompozit biopolimeric cu catalizator metalic de Au, se adaugă în reactor / autoclavă ermetică și se carbonizează la temperatura de 250°C, timp de 8h, obținându-se biomateriale carbonice nanostructurate multifuncționale adsorbant-catalitice cu Au.

### Exemplul 2:

**Etapa 1.** 12 g paie de grâu mărunțite mecanic și sitate până la dimensiuni mai mici de 2mm se amestecă cu 100 mL apă distilată, se adaugă în reactor pentru a obține un grad de umplere de 80% din capacitate, se închide ermetic, se pornește încălzirea la temperatura și perioada dorite (140...200°C, 4h...24h, de exemplu 200°C timp de 12h) și are loc carbonizarea hidrotermală, cu formare de 10 g cărbune HTC și fază lichidă îmbogățită în compuși organici. Se separă cărbunele HTC prin filtrare gravitațională sau la vid, se spală cu 0.5-1 L apă distilată, și se lasă la uscat la 60°C timp de 24h. **Etapa 2.** Se dispersează 20 g cărbune HTC în 120 mL soluție nanoceluloză bacteriană (biopolimer) de concentrație 1 g/L preparată prin microfluidizare, până la obținerea unei paste vâscoase omogene, astfel obținându-se biocompozite biopolimerice carbonice. În **Etapa 3** se adaugă 20 mg pulbere metalică de TiO<sub>2</sub> la biocompozitul biopolimeric HTC-nanoceluloză obținut în Etapa 2, obținându-se un biocompozit biopolimeric cu catalizator metalic de Ti. **Etapa 4.** Biomaterialul cu Ti din Etapa 3, reprezentând 140 g biocompozit biopolimeric cu catalizator metalic de Ti se adaugă în reactor / autoclavă ermetică și se carbonizează la





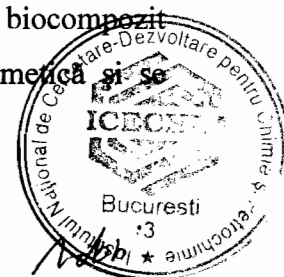
temperatura de 300°C, timp de 6h, obținându-se biomateriale carbonice nanostructurate multifuncționale adsorbant-catalitice cu Ti.

### Exemplul 3:

**Etapa 1.** 12 g coceni de porumb mărunțiți mecanic și sitate până la dimensiuni mai mici de 2mm se amestecă cu 100 mL apă distilată, se adaugă în reactor pentru a obține un grad de umplere de 80% din capacitate, se închide ermetic, se pornește încălzirea la temperatura și perioada dorite (140...200°C, 4h...24h, de exemplu 220°C timp de 10h) și are loc carbonizarea hidrotermală, cu formare de 10 g cărbune HTC și fază lichidă îmbogățită în compuși organici. Se separă cărbunele HTC prin filtrare gravitațională sau la vid, se spală cu 0.5-1 L apă distilată, și se lasă la uscat la 60°C timp de 24h. **Etapa 2.** Se dispersează 20 g cărbune HTC în 120 mL soluție alginat de Na (biopolimer) de concentrație 2 g/L (0.24 g alginat Na pudră în 120 mL apă) preparată prin dizolvare pe o plită cu încălzire la 80°C și agitare magnetică, până la obținerea unei paste vâscoase omogene, astfel obținându-se biocompozite biopolimerice carbonice. În **etapa 3** se adaugă 1 mL soluție coloidală de nanoparticule de Au (comercială) la biocompozitul biopolimeric HTC-alginat obținut în Etapa 2, obținându-se un biocompozit biopolimeric cu catalizator metalic de Au. **Etapa 4.** Biomaterialul din Etapa 3, reprezentând 140 g biocompozit biopolimeric cu catalizator metalic de Au, se adaugă în reactor / autoclavă ermetică și se carbonizează la temperatura de 250°C, timp de 8h, obținându-se biomateriale carbonice nanostructurate multifuncționale adsorbant-catalitice cu Au.

### Exemplul 4:

**Etapa 1.** 12 g coceni de porumb mărunțiți mecanic și sitate până la dimensiuni mai mici de 2mm se amestecă cu 100 mL apă distilată, se adaugă în reactor pentru a obține un grad de umplere de 80% din capacitate, se închide ermetic, se pornește încălzirea la temperatura și perioada dorite (140...200°C, 4h...24h, de exemplu 200°C timp de 12h) și are loc carbonizarea hidrotermală, cu formare de 10 g cărbune HTC și fază lichidă îmbogățită în compuși organici. Se separă cărbunele HTC prin filtrare gravitațională sau la vid, se spală cu 0.5-1 L apă distilată, și se lasă la uscat la 60°C timp de 24h. **Etapa 2.** Se dispersează 20 g cărbune HTC în 120 mL soluție nanoceluloză bacteriană (biopolimer) de concentrație 1 g/L preparată prin microfluidizare, până la obținerea unei paste vâscoase omogene, astfel obținându-se biocompozite biopolimerice carbonice. În **Etapa 3** se adaugă 20 mg pulbere metalică de CeO<sub>2</sub> la biocompozitul biopolimeric HTC-nanoceluloză obținut în Etapa 2, obținându-se un biocompozit biopolimeric cu catalizator metalic de Ce. **Etapa 4.** Biomaterialul cu Ce din Etapa 3, reprezentând 140 g biocompozit biopolimeric cu catalizator metalic de Ce, se adaugă în reactor / autoclavă ermetică și se



carbonizează la temperatura de 300°C, timp de 6h, obținându-se biomateriale carbonice nanostructurate multifuncționale adsorbant-catalitice cu Ce.

Adsorbția colorantului de către biomaterialele carbonice a fost pusă în evidență prin spectroscopie UV-Vis, unde s-a observat scăderea absorbției la lungimea de undă caracteristică de 462-465  $\text{cm}^{-1}$  în experimente de contactare șarjă / batch timp de 15 min - 12 h. Adsorbția colorantului a fost evidențiată și prin experimente de porozimetrie BET, probele contactate cu colorant având o porozitate mai mică decât cea inițială. Analizele de difracție de raze X au pus în evidență, de asemenea, adsorbția colorantului de către biomaterialele carbonic-metalice prin peak-uri de difracție specifice colorantului. Microscopia de transmisie TEM a evidențiat nano- și micropori, precum și nano- și microstructuri carbonice de tipul nano/microsferelor, nanobastonase (nanowhiskers) și nanoparticule, în timp de analizele de mapare a distribuției elementelor prin STEM-EDX au evidențiat prezența unor elemente precum Na și S, specifice colorantului. Analizele termice TGA au evidențiat stabilitatea termică a biomaterialelor carbonice adsorbant-catalitice HTC până la 280-320°C, în funcție de compoziție.



## Referințe:

1. Chang, J.S.; Phuan, Y.W.; Chong, M.N.; Ocon, J.D. Exploration of a novel Type II 1D-ZnO nanorods/BiVO<sub>4</sub> heterojunction photocatalyst for water depollution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2020**, *83*, 303-314, doi:10.1016/j.jiec.2019.12.002.
2. Gingham, R.E.; Bojin, D.; Tigianescu, T.V.; Petrea, N.; Bungau, S.; Mosteanu, D.E. Research on the Efficiency of Testing a New Adsorbent Material with Cellulose Structure for the Depollution of Waste Water. *Materiale Plastice* **2020**, *57*, 306-315, doi:10.37358/mp.20.1.5340.
3. Wang, Q.; Astruc, D. State of the Art and Prospects in Metal-Organic Framework (MOF)-Based and MOF-Derived Nanocatalysis. *Chemical Reviews* **2020**, *120*, 1438-1511, doi:10.1021/acs.chemrev.9b00223.
4. Yang, Z.Z.; Zhang, C.; Zeng, G.M.; Tan, X.F.; Wang, H.; Huang, D.L.; Yang, K.H.; Wei, J.J.; Ma, C.; Nie, K. Design and engineering of layered double hydroxide based catalysts for water depollution by advanced oxidation processes: a review. *Journal of Materials Chemistry A* **2020**, *8*, 4141-4173, doi:10.1039/c9ta13522g.
5. Felis, V.; De Bellefon, C.; Fouilloux, P.; Schweich, D. Hydrodechlorination and hydrodearomatization of monoaromatic chlorophenols into cyclohexanol on Ru/C catalysts applied to water depollution: influence of the basic solvent and kinetics of the reactions. *Applied Catalysis B-Environmental* **1999**, *20*, 91-100, doi:10.1016/s0926-3373(98)00095-2.
6. Jin, H.M.; Sun, E.H.; Xu, Y.D.; Guo, R.H.; Zheng, M.J.; Huang, H.Y.; Zhang, S.H. Hydrochar Derived from Anaerobic Solid Digestates of Swine Manure and Rice Straw: A Potential Recyclable Material. *Bioresources* **2018**, *13*, 1019-1034, doi:10.15376/biores.13.1.1019-1034.
7. Dong, X.Y.; Guo, S.Q.; Ma, M.Y.; Zheng, H.F.; Gao, X.J.; Wang, S.Z.; Zhang, H.R. Hydrothermal carbonization of millet stalk and dilute-acid-impregnated millet stalk: combustion behaviors of hydrochars by thermogravimetric analysis and a novel mixed-function fitting method. *Fuel* **2020**, *273*, 12, doi:10.1016/j.fuel.2020.117734.
8. Huang, L.; Wu, Q.; Liu, S.X.; Yu, S.T.; Ragauskas, A.J. Solvent-free production of carbon materials with developed pore structure from biomass for high-performance supercapacitors. *Industrial Crops and Products* **2020**, *150*, 9, doi:10.1016/j.indcrop.2020.112384.
9. Titirici, M.M.; White, R.J.; Brun, N.; Budarin, V.L.; Su, D.S.; del Monte, F.; Clark, J.H.; MacLachlan, M.J. Sustainable carbon materials. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44*, 250-290, doi:10.1039/c4cs00232f.
10. Benstoem, F.; Becker, G.; Firk, J.; Kaless, M.; Wuest, D.; Pinnekamp, J.; Kruse, A. Elimination of micropollutants by activated carbon produced from fibers taken from wastewater screenings using hydrothermal carbonization. *Journal of Environmental Management* **2018**, *211*, 278-286, doi:10.1016/j.jenvman.2018.01.065.
11. Liang, L.; Zhou, M.H.; Yang, W.L.; Jiang, L.L. Enhanced activation of persulfate by carbohydrate-derived carbon cryogels for effective removal of organic pollutants. *Chemical Engineering Journal* **2018**, *352*, 673-681, doi:10.1016/j.cej.2018.07.072.
12. Qiao, M.; Titirici, M.M. Engineering the Interface of Carbon Electrocatalysts at the Triple Point for Enhanced Oxygen Reduction Reaction. *Chemistry-a European Journal* **2018**, *24*, 18374-18384, doi:10.1002/chem.201804610.
13. Wong, S.; Lim, Y.H.; Ngadi, N.; Mat, R.; Hassan, O.; Inuwa, I.M.; Mohamed, N.B.; Low, J.H. Removal of acetaminophen by activated carbon synthesized from spent tea leaves: equilibrium, kinetics and thermodynamics studies. *Powder Technology* **2018**, *338*, 878-886, doi:10.1016/j.powtec.2018.07.075.
14. Wong, S.; Yac'cob, N.A.N.; Ngadi, N.; Hassan, O.; Inuwa, I.M. From pollutant to solution of wastewater pollution: Synthesis of activated carbon from textile sludge for dye adsorption. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2018**, *26*, 870-878, doi:10.1016/j.cjche.2017.07.015.
15. Titirici, M.M. *Hydrothermal Nanocarbons*; Blackwell Science Publ: Oxford, 2014; pp. 351-405.



16. Olszewski, M.P.; Nicolae, S.A.; Arauzo, P.J.; Titirici, M.M.; Kruse, A. Wet and dry? Influence of hydrothermal carbonization on the pyrolysis of spent grains. *Journal of Cleaner Production* **2020**, *260*, 12, doi:10.1016/j.jclepro.2020.121101.
17. Sharma, H.B.; Sarmah, A.K.; Dubey, B. Hydrothermal carbonization of renewable waste biomass for solid biofuel production: A discussion on process mechanism, the influence of process parameters, environmental performance and fuel properties of hydrochar. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **2020**, *123*, 22, doi:10.1016/j.rser.2020.109761.
18. Hu, C.G.; Lin, Y.; Connell, J.W.; Cheng, H.M.; Gogotsi, Y.; Titirici, M.M.; Dai, L.M. Carbon-Based Metal-Free Catalysts for Energy Storage and Environmental Remediation. *Advanced Materials* **2019**, *31*, 14, doi:10.1002/adma.201806128.
19. Islam, M.A.; Ahmed, M.J.; Khanday, W.A.; Asif, M.; Hameed, B.H. Mesoporous activated carbon prepared from NaOH activation of rattan (*Lacosperma secundiflorum*) hydrochar for methylene blue removal. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2017**, *138*, 279-285, doi:10.1016/j.ecoenv.2017.01.010.
20. Yu, L.H.; Falco, C.; Weber, J.; White, R.J.; Howe, J.Y.; Titirici, M.M. Carbohydrate-Derived Hydrothermal Carbons: A Thorough Characterization Study. *Langmuir* **2012**, *28*, 12373-12383, doi:10.1021/la3024277.
21. Falco, C.; Marco-Lozar, J.P.; Salinas-Torres, D.; Morallon, E.; Cazorla-Amoros, D.; Titirici, M.M.; Lozano-Castello, D. Tailoring the porosity of chemically activated hydrothermal carbons: Influence of the precursor and hydrothermal carbonization temperature. *Carbon* **2013**, *62*, 346-355, doi:10.1016/j.carbon.2013.06.017.
22. Roman, S.; Nabais, J.M.V.; Ledesma, B.; Gonzalez, J.F.; Laginhas, C.; Titirici, M.M. Production of low-cost adsorbents with tunable surface chemistry by conjunction of hydrothermal carbonization and activation processes. *Microporous and Mesoporous Materials* **2013**, *165*, 127-133, doi:10.1016/j.micromeso.2012.08.006.
23. Unur, E. Functional nanoporous carbons from hydrothermally treated biomass for environmental purification. *Microporous and Mesoporous Materials* **2013**, *168*, 92-101, doi:10.1016/j.micromeso.2012.09.027.
24. Foong, S.Y.; Liew, R.K.; Yang, Y.F.; Cheng, Y.W.; Yek, P.N.Y.; Mahari, W.A.W.; Lee, X.Y.; Han, C.S.; Vo, D.V.N.; Le, Q.V., et al. Valorization of biomass waste to engineered activated biochar by microwave pyrolysis: Progress, challenges, and future directions. *Chemical Engineering Journal* **2020**, *389*, 20, doi:10.1016/j.cej.2020.124401.
25. Kupryianchyk, D.; Hale, S.; Zimmerman, A.R.; Harvey, O.; Rutherford, D.; Abiven, S.; Knicker, H.; Schmidt, H.P.; Rumpel, C.; Cornelissen, G. Sorption of hydrophobic organic compounds to a diverse suite of carbonaceous materials with emphasis on biochar. *Chemosphere* **2016**, *144*, 879-887, doi:10.1016/j.chemosphere.2015.09.055.
26. Zhang, S.P.; Zhu, S.G.; Zhang, H.L.; Liu, X.Z.; Xiong, Y.Q. Synthesis and characterization of rice husk-based magnetic porous carbon by pyrolysis of pretreated rice husk with FeCl<sub>3</sub> and ZnCl<sub>2</sub>. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2020**, *147*, 9, doi:10.1016/j.jaap.2020.104806.
27. Hou, Y.R.; Yan, S.N.A.; Huang, G.; Yang, Q.P.; Huang, S.R.; Cai, J.J. Fabrication of N-doped carbons from waste bamboo shoot shell with high removal efficiency of organic dyes from water. *Bioresource Technology* **2020**, *303*, 9, doi:10.1016/j.biortech.2020.122939.
28. Matos, J.; Ocares-Riquelme, J.; Poon, P.S.; Montana, R.; Garcia, X.; Campos, K.; Hernandez-Garrido, J.C.; Titirici, M.M. C-doped anatase TiO<sub>2</sub>: Adsorption kinetics and photocatalytic degradation of methylene blue and phenol, and correlations with DFT estimations. *Journal of Colloid and Interface Science* **2019**, *547*, 14-29, doi:10.1016/j.jcis.2019.03.074.
29. Burguete, P.; Corma, A.; Hitzl, M.; Modrego, R.; Ponce, E.; Renz, M. Fuel and chemicals from wet lignocellulosic biomass waste streams by hydrothermal carbonization. *Green Chemistry* **2016**, *18*, 1051-1060, doi:10.1039/c5gc02296g.



30. Puccini, M.; Licursi, D.; Stefanelli, E.; Vitolo, S.; Galletti, A.M.R.; Heeres, H.J. Levulinic Acid from Orange Peel Waste by Hydrothermal Carbonization (HTC). In *2nd International Conference on Biomass*, KohseHoinghaus, K., Ranzi, E., Eds. Aidic Servizi Srl: Milano, 2016; Vol. 50, pp. 223-228.
31. Marinovic, A.; Pileidis, F.D.; Titirici, M.M. Hydrothermal Carbonisation (HTC): History, State-of-the-Art and Chemistry. In *Porous Carbon Materials from Sustainable Precursors*, White, R.J., Ed. Royal Soc Chemistry: Cambridge, 2015; pp. 129-155.
32. Dahiya, S.; Kumar, A.N.; Sravan, J.S.; Chatterjee, S.; Sarkar, O.; Mohan, S.V. Food waste biorefinery: Sustainable strategy for circular bioeconomy. *Bioresource Technology* **2018**, *248*, 2-12, doi:10.1016/j.biortech.2017.07.176.
33. Fiorentino, G.; Ripa, M.; Ulgiati, S. Chemicals from biomass: technological versus environmental feasibility. A review. *Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr* **2017**, *11*, 195-214, doi:10.1002/bbb.1729.
34. CN110697831
35. CN110560020
36. CN110143639
37. RO 127640 B1



**PROCEDEU DE OBȚINERE A UNOR BIOMATERIALE CARBONICE POROASE  
NANOSTRUCTURATE PE BAZĂ DE CĂRBUNE HIDROTERMAL, BIOPOLIMERI ȘI  
CATALIZATORI METALICI, CU ROL ADSORBANT-CATALITIC PENTRU  
DEPOLUAREA APELOR**

**Revendicări**

1.Procedeu de obținere a cărbunelui hidrotermal HTC, **caracterizat prin aceea** că se obține din biomasă reziduală mărunțită până la dimensiuni sub 2 mm, utilizând doar apă distilată supraîncălzită, în condiții subcritice și presiune auto-generată termic, realizate într-un reactor ermetic sau autoclavă ermetică rezistentă la temperaturi de până la 260°C și presiuni de până la 120 atm, pe o durată a reacției de 4h-24h.

2.Procedeu de obținere ecologică a unor soluții concentrate de biochimicale din biomasă, **caracterizat prin aceea că** soluțiile apoase de biochimicale se obțin ca produs secundar la biorafinarea hidrotermală a biomasei conform procedului 1, și conțin acizi humici, fulvici, alcani, alchene, alcadiene, aldehide, acizi organici, compuși furanici și alte biochimicale cu potențial aplicativ în industria biochimică, biocombustibililor, agricultură, farmaceutică etc.

3.Procedeu de obținere a unor biocompozite de biopolimeri cu HTC, **caracterizat prin aceea că** biocompozitele carbonice se obțin prin dispersarea omogenă a nano/microparticulelor de cărbune HTC 10-50% în soluții de 1-10 g/L biopolimeri de tipul alginat, amidon, chitosan, nanoceluloză bacteriană, colagen.

4.Procedeu de obținere a unor nanobiocompozite carbonic-metalice, **caracterizat prin aceea că** nanobiocompozitele se obțin prin adăugarea de nanoparticule metalice, pulberi metalice, soluții coloidale, sau soluții ionice de concentrații 0.1-1% ale metalelor de interes, de tipul Fe, Cu, Ce, Ti, Ni, Zn, Au, sau alte metale cu activități catalitice în reacțiile de descompunere a diversilor compuși organici, coloranți sau poluanți ai apelor de suprafață sau reziduale.

5.Procedeu de obținere hidrotermală a unor biomateriale carbonic-metalice nanostructurate multifuncționale poroase **caracterizat prin aceea că** aceste arhitecturi carbonic-metalice nanostructurate se obțin în reactoare sau autoclave ermetice, la temperaturi de până la 350°C și 150 atm, sunt stabile termic, mecanic și chimic, și prezintă proprietăți adsorbant-catalitice asupra poluanților organici și chimici din apele de suprafață sau reziduale, cu o eficiență de 40-90%, în funcție de concentrația inițială a colorantului / poluantului, de raportul adsorbant : poluant și de timpul de contactare 15 min - 12 h, și se pretează la a fi folosite sub formă de umpluturi pentru cartușe sau sisteme filtrante.

