



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2020 00841**

(22) Data de depozit: **18/12/2020**

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

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

(72) Inventatori:  
• **DRAGAN ECATERINA STELA,  
ȘOS.NICOLINA, NR.110, BL.1005A, ET.9,  
AP.33, IAȘI, IS, RO;**  
• **DINU MARIA VALENTINA,  
STR.TITU MAIORESCU NR.2, BL.B1, SC.A,  
ET.8, AP.33, IAȘI, IS, RO;**  
• **HUMELNICU DOINA,  
BD.NICOLAE JORGA, NR.51, BL.G2, SC.C,  
AP.14, IAȘI, IS, RO**

(54) **COMPOZIȚIE PE BAZĂ DE POLICATIONI  
PENTRU ÎNDEPĂRTAREA FOSFATULUI DIN APĂ**

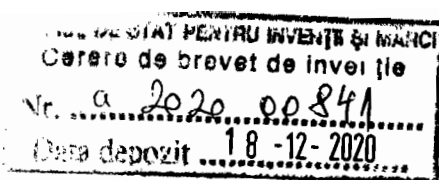
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor compozite pe bază de policationi utilizate pentru îndepărtarea ionilor fosfat din ape uzate. Procedeu, conform invenției, constă în sinteza unor criogeluri compuse din două sau trei rețele polimerice independente sintetizate secvențial, bazate pe policationi sintetici sau naturali, identici sau diferiți, cu un conținut

ridicat de grupări de amină primară, secundară și/sau terțiară, rezultând compozite poroase având capacitate maximă de sorbție și selectivitate față de ionii fosfat și un grad ridicat de reutilizare în procesul de sorbție/desorbție.

Revendicări: 1





## COMPOZITE PE BAZĂ DE POLICACIONI PENTRU ÎNDEPĂRTAREA FOSFATULUI DIN APĂ

Invenția se referă la un procedeu de sinteză a unor compozite macroporoase cu o mare capacitate de sorbție a ionilor fosfat în care un polimer sintetic conținând grupe funcționale de amină primară, secundară și/sau terțiară este sintetizat în interiorul porilor unui hidrogel/criogel pe bază de policationi sintetici sau naturali bogat în grupe de amină primară, formând una sau mai multe rețele independente cu proprietăți de sorbție a ionilor de fosfat, performanțele de sorbție ale compozitelor, în principal cinetica procesului de sorbție, capacitatea maximă de sorbție și selectivitatea față de ionii fosfat fiind previzionate prin alegerea condițiilor de sinteză a hidrogelului/criogelului inițial precum și prin structura și numărul rețelelor construite ulterior.

Fosforul (P) este unul dintre poluanții prioritari prezenți în apă, sursele principale de poluare fiind efluenții proveniți de la procesarea alimentelor, fertilizatorii industriali utilizați în agricultură, detergenții utilizați în gospodărie, deversarea deșeurilor animale și umane etc. În apele uzate fosforul este prezent ca ortofosfat, polifosfat sau fosfat organic, ultimele două forme fiind transformate în ortofosfat prin hidroliză [1]. Concentrațiile excesive de fosfor determină procesul de eutrofizare, definit ca îmbogățirea apei cu nutrienți ceea ce determină creșterea excesivă a plantelor precum algele verzi-albastre, care produc substanțe toxice pentru viața acvatică [1,2]. Ca urmare, Agenția pentru Protecția Mediului din S.U.A. a impus limite de concentrație pentru fosfor, ale căror valori trebuie să fie  $< 0,05$  mg P/L la intrarea curentului de apă într-un lac sau rezervor, și  $< 0,1$  mg P/L în curentul de apă care nu se varsă direct în lacuri sau rezervoare. În Uniunea Europeană, valorile recomandate pentru conținutul de fosfor în apa din lacuri trebuie să fie  $< 0,1$  mg/L. Îndepărtarea fosforului din apele uzate este absolut necesară nu numai pentru protecția faunei din lacuri, dar și pentru recuperarea fosforului considerat un element deficitar având în vedere că resursa de fosfor este limitată și că nu se regenerează, prognoza fiind că rezerva de rocă bogată în fosfor utilizată pentru producerea fertilizatorilor pe bază de fosfor se va epuiza până la sfârșitul acestui secol. Oricum, dacă se va propune o metodă pentru îndepărtarea și recuperarea eficientă a fosforului, acesta nu va mai fi considerat poluant ci resursă de materie primă pentru industrie, în special pentru producerea fertilizatorilor pentru agricultură. Metodele utilizate frecvent pentru îndepărtarea fosforului din apele uzate includ epurarea biologică [3], precipitarea chimică prin utilizarea de săruri ale lantanidelor [4], procese de membrană, și sorbția pe compozite ale oxizilor metalici [5]. Nu numai apele uzate necesită controlul riguros al conținutului de fosfor ci și bazinele de înot și piscinele. Pentru purificarea apei din piscine au fost utilizate săruri

solubile sau insolubile ale lantanidelor. Sărurile solubile cum ar fi clorura de lantan conduc la creșterea turbidității apei [6,7] și ca urmare s-a recurs la sintetiza unor săruri ale acizilor carboxilici precum lactat de lantan, citrat de lantan și glicolat de lantan, care fie sunt depuse pe patul de filtrare (nisip) fie sunt dispersate în apă [6], sau la înglobarea clorurii de lantan în tablete conținând zeoliți, clorură de sodiu, carboximetil celuloză, sulfat de aluminiu și bentonită [7]. Aceste strategii nu permit nici îndepărtarea eficientă și nici recuperarea fosforului. Dintre toate tehnicile utilizate în îndepărtarea și recuperarea fosforului, sorbția este considerată ca cea mai eficientă obținere, fiind ușor de utilizat, și economică dacă se apelează la sorbenți proveniți din resurse regenerabile. În plus, interesul în recuperarea fosforului și în atingerea unor concentrații cât mai mici de fosfor în efluenți, recomandă sorbția ca cea mai atractivă metodă de purificare a apelor uzate. După ce sorbentul este saturat în fosfor, acesta poate fi folosit direct ca sursă de fosfor, dacă provine din resurse regenerabile și nu conține alți contaminanți, sau poate fi regenerat pentru recuperarea fosforului adsorbit. Fosforul îndepărtat poate fi recuperat prin precipitare cu săruri de calciu sau magneziu, fiind apoi utilizat pentru fertilizatori, sau poate fi diluat și utilizat la irigarea culturilor.

Utilizarea biosorbenților este prietenoasă cu mediul, necesită cheltuieli de capital mici și nu generează alte deșeuri [8-11]. În plus, majoritatea biosorbenților pot fi reutilizați și permit recuperarea fosforului. Dintre aceștia cei bazați pe chitosan au captat atenția în ultimul deceniu prin posibilitatea de sorbție selectivă a fosforului, în anumite condiții. Un dezavantaj major al biosorbenților pe bază de chitosan, stabiliți prin interacțiuni fizice, îl constituie rezistența mecanică slabă și implicit reciclabilitatea redusă. Microsferele de chitosan reticulate cu epichelorhidrină sau aldehidă glutarică au prezentat rezistență mecanică îmbunătățită, dar capacitatea maximă de sorbție a dianionilor de fosfat a fost modestă (52,1 mg  $\text{HPO}_4^{2-}$ /g sorbent) întrucât o mare parte din grupele de amină primară au fost consumate în reacția de reticulare [9]. Un biocompozit obținut prin grefarea complexului tetraamină/ $\text{Cu}^{2+}$  pe chitosan a fost utilizat la îndepărtarea fosfatului, capacitatea maximă de sorbție fiind de numai 41.42 mg/g [10].

Procedul de preparare a (bio)compozitelor macroporoase cu rezistență chimică și mecanică superioare și cu o capacitate crescută de sorbție a anionului fosfat din apă, regenerabile și reutilizabile înlătură dezavantajele menționate prin aceea că propune sinteza unui criogel sub formă de microsferă, paralelipipedică sau ca monolit având diametrul de 5 - 25 mm, fie prin reticularea unui polimer cationic preformat conținând grupe de amină primară, secundară și/sau terțiară, care poate fi poli(etilenimină) (PEI), poli(vinil amină), chitosan, fie prin polimerizarea radicalică a unor monomeri conținând grupe de amina terțiară.

În a doua etapă, în porii criogelului de polication se construiește o nouă rețea fie pe bază de polimeri având un conținut ridicat de grupări de amină primară, secundară și/sau terțiară prin adsorbția unei soluții apoase de polication constând din poli(vinilamină) sau PEI cu masa moleculară de 1 – 200 kDa și un reticulant care poate fi etilenglicol diglicidileter (EGDGE), poli(etilenglicol) diglicidil eter sau alt reticulant conținând cel puțin două grupe funcționale capabile să reacționeze cu grupările aminice, fie prin polimerizarea unui amestec de monomeri constând din N,N-dimetilaminoetilmetacrilat (DMAEMA) și metilenbisacrilamidă (MBAAm) și un inițiator redox constând din persulfat de amoniu și N,N,N',N'-tetrametiletildiamină, construcția celei de a doua rețele având loc la temperatura de (-15) – (-25) °C. Creșterea densității de grupe aminice poate avea loc prin construcția unei alte rețele, având în final un număr de trei rețele independente. Ordinea în care se construiesc a doua și a treia rețea permite controlul performanțelor de sorbție a compozitelor.

Se dau în continuare câteva exemple de preparare a compozitelor conform invenției.

### Exemplul 1

În acest exemplu este prezentată sinteza unui compozit poros compus din două rețele polimerice, ambele fiind pe bază de PEI cu masa moleculară de 1,8 kDa. Pentru sinteza primei rețele de PEI, 10 mL soluție apoasă de PEI cu concentrația de 10 % s-au adăugat sub agitare energetică peste 0,56 g poli(etilenglicol) diglicidil eter, după care amestecul de reacție a fost transferat în 4 seringi de 2,5 mL care au fost sigilate cu parafilm și menținute într-un criostat la -18 °C, pentru 24 de h. După acest interval, criogelurile au fost lăsate la temperatura camerei timp de 30 min, după care au fost scoase din seringi, tăiate la lungimea de 10 mm și extrase cu apă distilată pentru îndepărtarea fracțiilor solubile. După extracție (~ 48 ore) probele au fost uscate prin liofilizare la -57 °C și 0.045 mbar timp de 24 de ore. Pentru construirea celei de a doua rețele, în fragmentele de criogel a fost adsorbită la echilibru o soluție de PEI cu masa moleculară de 1,8 kDa cu concentrația de 10 % conținând EGDGE în proporție de 5 % molare față de PEI, sinteza având loc la -18 °C timp de 24 de ore. După sinteza celei de a doua rețele probele de criogel au fost supuse extracției și uscării așa cum a fost descris pentru prima rețea. Compozitul a fost testat ca sorbent pentru anionul fosfat prin determinarea concentrației ionului  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  după contactul cu sorbentul prin metoda colorimetrică în prezență de molibdat de amoniu și tartrat de potasiu și antimoniu, utilizând acid ascorbic ca reducător, la o lungime de undă de 888 nm (Spectrofotometru UV-Vis Hitachi U-2001). Capacitatea maximă de sorbție a acestui compozit la temperatura de 23 °C, cu o doză de sorbent de 0,75 g/L, la un timp de contact de 24 ore, și un pH inițial de 3, a fost

de ~ 300 mg fosfat/g compozit comparativ cu 286 mg fosfat/g criogel având o singură rețea de PEI.

### **Exemplul 2**

În acest exemplu este prezentată sinteza unui compozit compus din două rețele de PEI cu deosebirea că pentru construirea primei rețele s-a utilizat PEI cu masa moleculară de 25 kDa, concentrația PEI a fost de 5%, ca reticulant s-a utilizat glicerol diglicidil eter în proporție de 5 % molar față de PEI, și după ce amestecul de reacție a fost încărcat în seringi acestea au fost menținute până la înghețare la temperatura azotului lichid după care au fost transferate într-un criostat la -18 °C, pentru 24 de ore. Extracția și uscarea criogelurilor s-a făcut ca în Exemplul 1. Construcția celei de a doua rețele de PEI a fost realizată în condiții identice cu cele descrise în Exemplul 1. Capacitatea maxima de sorbție a acestui compozit a fost de 318 mg fosfat/g compozit, condițiile de sorbție fiind identice cu cele din Exemplul 1.

### **Exemplul 3**

În acest exemplu este prezentată sinteza unui criogel compus din două rețele în care prima rețea este identică cu prima rețea prezentată în Exemplul 1. Pentru construcția celei de a doua rețele, un amestec de monomeri constând din N,N-dimetilaminoetilmetacrilat (DMAEMA) și metilen-bis-acrilamidă (MBAAm), concentrația DMAEMA fiind de 2 M, reticularea fiind de 1 mol MBAAm : 90 moli DMAEMA, a fost adsorbit la echilibru în porii primei rețele, polimerizarea având loc la temperatura de -18 °C, utilizând ca inițiator de polimerizare persulfatul de amoniu în prezența N,N,N',N'- tetrametiletildiaminei ca activator de polimerizare. După 24 de ore, criogelul compozit a fost scos din criostat și menținut la temperatura camerei ~30 min. După acest interval, criogelurile au fost lăsate la temperatura camerei timp de 30 min, după care au fost scoase din seringi, tăiate la lungimea de 10 mm și extrase cu apă distilată pentru îndepărtarea fracțiilor solubile. După extracție probele au fost uscate prin liofilizare la -57 °C și 0.045 mbar timp de 24 de ore. Eficiența de îndepărtare a anionului fosfat cu acest compozit a fost de ~ 90 %, condițiile de sorbție fiind identice cu cele din Exemplul 1.

### **Exemplul 4**

Pentru construcția primei rețele din acest exemplu s-a utilizat chitosanul ca polication natural. Astfel, 2,44 mL soluție de glutaraldehidă cu concentrația de 2,5 % s-au adăugat la 30 g soluție de chitosan cu masa moleculară de 330 kDa și cu concentrația de 2% în acid acetic

2%, cu un debit de 1 pic/7 - 8 sec, la 0 °C, sub agitare energetică (900 – 1000 rpm). După o agitare suplimentară de ~ 40 min amestecul a fost încărcat în seringi de 5 mL care au fost sigilate cu parafilm și păstrate într-un criostat la -18 °C pentru 24 h. După acest interval, criogelurile au fost lăsate la temperatura camerei timp de 30 min, după care au fost scoase din seringi, tăiate la lungimea de 10 mm și extrase cu apă distilată pentru îndepărtarea fracțiilor nereacționate. După extracție probele au fost uscate prin liofilizare într-un echipament Martin Christ, ALPHA 1-2LD, 48 ore, la -57 °C și 0.045 mbar. Pentru construcția celei de a doua rețele, s-a procedat ca în Exemplul 3, în final având două rețele independente, una de chitosan și una de PDMAEMA. Eficiența de îndepărtare a anionului fosfat a fost de 95 %, condițiile de sorbție fiind identice cu cele din Exemplul 1.

### **Exemplul 5**

În acest exemplu, prima rețea a fost identică cu cea descrisă în Exemplul 4, deosebirea constând în adsorbția în criogelul de chitosan a unei soluții apoase de PEI cu masa moleculară de 1,8 kDa și concentrația de 15 % conținând 0,78 ml etilenglicoldiglicidil eter (EGDGE) la 15 mL soluție de poli(etilenimină) (reprezentând 5 moli reticulant/100 moli PEI), realizând un raport gravimetric între chitosan și PEI de ~ 1 : 5. Pentru construirea celei de a doua rețele, fragmentele de criogel au fost reîncărcate în seringi de 5 mL după care seringile au fost menținute la temperatura de - 18 °C, timp de 24 ore. După acest interval, criogelurile compozite constând din două rețele polimere independente au fost lăsate la temperatura camerei timp de 30 min, după care au fost scoase din seringi, tăiate la lungimea de 10 mm și extrase cu apă distilată timp de 48 ore pentru îndepărtarea fracțiilor solubile. După extracție, probele au fost uscate prin liofilizare în aceleași condiții cu prima rețea de chitosan, ca în Exemplul 4. Capacitatea maximă de sorbție a anionului fosfat a acestui compozit a fost de 343,23 mg/g, eficiența de îndepărtare a fosfatului fiind de 99 %, condițiile de sorbție fiind identice cu cele din Exemplul 1. După cinci cicluri de sorbție/desorbție capacitatea de sorbție a compozitului față de anionul fosfat s-a diminuat cu 6 %.

### **Exemplul 6**

Pentru prepararea unei rețele de chitosan ca primă rețea, 0,61 mL soluție de glutaraldehidă cu concentrația de 2,5 %, s-au adăugat la 30 g soluție de chitosan cu masa moleculară de 330 kDa și cu concentrația de 2% în acid acetic 2%, la 0 °C, cu un debit de 1 pic/7 - 8 sec, sub agitare energetică (900 – 1000 rpm). După o agitare suplimentară de ~ 40 min amestecul a fost încărcat în seringi de 5 mL care au fost sigilate cu parafilm și păstrate într-un

criostat la  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  pentru 24 de ore. În continuare s-a procedat la fel cu sinteza primei rețele din Exemplul 5. Pentru construirea celei de a doua rețele, fragmentele de criogel au fost reîncărcate în seringi de 5 mL după care s-a adsorbit o soluție apoasă de PEI cu masa moleculară de 1,8 kDa și concentrația de 15 % conținând 0,78 ml EGDGE la 15 mL soluție de poli(etilenimină) (reprezentând 5 moli reticulant/100 moli PEI). În acest caz raportul gravimetric între chitosan și PEI a fost de  $\sim 1 : 7$ . Seringile au fost menținute la temperatura de  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ , timp de 24 ore. După acest interval, s-a procedat în mod asemănător cu sinteza compozitului din Exemplul 4 Capacitatea maximă de sorbție a anionului fosfat a acestui compozit a fost de 399 mg/g, eficiența de îndepărtare a fosfatului fiind de 99 %, condițiile de sorbție fiind identice cu cele din Exemplul 1.

### **Exemplul 7**

O soluție apoasă de PEI cu concentrația de  $\sim 10\text{ }%$  conținând 5 % EGDGE ca reticulant a fost adsorbită la echilibru într-un criogel compus din două rețele sintetizate ca în Exemplul 6, la un raport de criogel/PEI de  $\sim 1 : 4$ , pentru a construi a treia rețea de policație. Fragmentele de monolit încărcate cu soluție de PEI au fost introduse în criostat la o temperatură de  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ , timp de 24 de ore, după care au fost menținute la temperatura camerei 30 min, în final fiind supuse extracției cu apă distilată pentru îndepărtarea componentelor solubile. După 48 de ore de extracție compozitul a fost uscat prin liofilizare ca în Exemplul 4.

Capacitatea maximă de sorbție a acestui compozit a fost de  $\sim 427\text{ mg fosfat/g}$  compozit, eficiența de îndepărtare a fosfatului fiind de 100 %.

### **Exemplul 8**

Un amestec de monomeri identic cu cel utilizat în Exemplul 3 pentru construcția celei de a doua rețele a fost adsorbit la echilibru într-un criogel compus din două rețele sintetizate ca în Exemplul 6, pentru a construi a treia rețea de policație, obținând în final un criogel compozit constând din trei rețele independente formate din trei policații diferiți. Extracția și uscarea criogelului compozit tricomponent s-a făcut în condiții identice cu cele descrise în Exemplul 4. Eficiența de îndepărtare a anionului fosfat cu acest compozit a fost de  $\sim 95\text{ }%$ .

Procedeul de preparare a compozitelor ionice poroase pe bază de policații sintetici sau naturali conținând grupe de amină primară, secundară și/sau terțiară, alcătuite din două sau trei rețele polimerice independente, conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- prepararea compozitelor ionice poroase conform invenției este versatilă și permite obținerea unei mari diversități de structuri cu proprietăți de sorbție a ionilor fosfat prin alegerea elementelor de construcție a rețelelor precum și prin ordinea în care sunt construite rețelele;
- polimerii utilizați în construcția rețelelor care stau la baza compozitelor sunt biocompatibili ceea ce recomandă utilizarea acestor sorbenți și pentru purificarea apei din piscine;
- sinteza acestor compozite necesită un consum redus de energie întrucât reacțiile de polimerizare și/sau reticulare au loc la temperaturi de (-15) – (-20) °C;
- regenerarea biocompozitelor este rapidă, acestea putând fi reutilizate până la cinci – zece cicluri de sorbție/desorbție cu o diminuare a capacității de sorbție de 2 - 5 %.

### Bibliografie

1. P. Loganathan, S. Vigneswaran, J. Kandasamy, N.S. Bolan, *Critical Rev. Environ. Sci. Technol.* 44 (2014) 847–907.
2. A. Sowmya, S. Meenakshi, *Chem. Eng. J.* 257 (2014) 45-55.
3. US 3 499 837, 10.03.1970.
4. US 3 956 118, 11.05.1976.
5. US 4 522 722, 11.06.1985.
6. US 6 946 076 B2, 20.09.2005.
7. EP 3 433 210 B1, 22.03.2017.
8. J. Liu, Y. Su, Q. Li, Q. Yue, B. Gao, *Bioresour. Technol.* 143 (2013) 32-39.
9. M. H. Mahaninia, L. D. Wilson, *J. Colloids Interface Sci.* 485 (2017) 201-212.
10. I. A. Kumar, N. Viswanathan, *Carbohydr. Polym.* 183 (2018) 173-182.
11. E. Zong, G. Huang, X. Liu, W. Lei, S. Jiang, Z. Ma, J. Wang, P. Song, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 9971-9983.



## REVENDICARE

### COMPOZITE PE BAZĂ DE POLICATIONI PENTRU ÎNDEPĂRTAREA FOSFATULUI DIN APĂ

Procedeu de preparare a unor compozite cationice poroase cu proprietăți de sorbție a anionului fosfat, compuse din două sau trei rețele construite succesiv pe bază de policationi sintetici și naturali, identici sau diferiți, caracterizat prin aceea că pentru prima rețea polimeră s-a utilizat un polication sintetic având numai grupe de amină primară cum ar fi poli(vinil amina), sau amină primară, secundară și terțiară ca de exemplu poli(etilenimina) ramificată, cu masa moleculară de 1 – 100 kDa, ca soluție apoasă cu concentrația de 5 - 20 %, care a fost reticulat cu un diglicidileter care poate fi glicerol diglicidileter, etilenglicol diglicidil eter sau poli(etilenglicol) diglicidil eter, în proporție de 3 – 15 %, sau un polication natural având masa moleculară de 100 – 500 kDa, și o concentrație de 1 - 4 %, utilizând ca reticulant aldehida glutarică, gradul de reticulare fiind de 2,5 – 25 %, prin tehnica de criogelifiere la o temperatură de (-15 °C) – (- 25 °C), a doua rețea fiind construită prin reticularea unui polication sintetic identic cu cel utilizat pentru prima rețea sau prin polimerizarea radicalică reticulantă a unui monomer acrilic conținând grupe de amina terțiară cum ar fi N,N-dimetilaminoetil metacrilat sau N,N-dietilaminoetil metacrilat, reticulat cu metilen-bis-acrilamida sau mono-, di-, sau trietilenglicol dimetacrilat, tot prin criogelifiere, a treia rețea putând fi construită prin reticularea unui polication sintetic preformat sau prin polimerizarea radicalică reticulantă a unui monomer acrilic conținând grupe de amina terțiară identic cu cel utilizat pentru sinteza celei de a doua rețele, obținând astfel un compozit poros bogat în grupări aminice având o capacitatea maximă de sorbție a anionului fosfat de 250 - 500 mg fosfat/g sorbent, o eficiență de îndepărtare a fosfatului de 90 -100%, la un pH inițial de 3 – 6, sorbția atingând echilibrul într-un interval de 60-100 min, eficiența sorbției ionilor fosfat scăzând cu 2 – 10 %, după cinci cicluri de sorbție/desorbție.