



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2021 00632**

(22) Data de depozit: **19/10/2021**

(41) Data publicării cererii:
28/04/2023 BOPI nr. **4/2023**

(71) Solicitant:
• **ENVIRO NATURALS AGRO S.R.L.**,
STR.PRECIZIEI, NR.12A, CAMERA 1,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• **BRUJ GABRIEL, DRUMUL OPALULUI,**
NR.1-43, BL.CANAR, SC.B, AP.15,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• **ȚĂRIGRĂDEANU AURELIA- IONELA,**
STR.PIERSICILOR, NR.20, SAT BUȘCA,
COMUNA MIHĂEȘTI, OT, RO

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI MATERIAL PE BAZĂ
DE ZEOLIȚI NATURALI CARE ELIMINĂ/REDUCE MIROSUL
DE TUTUN DIN ÎNCĂPERI (INCINTE ÎNCHISE)**

(57) Rezumat:

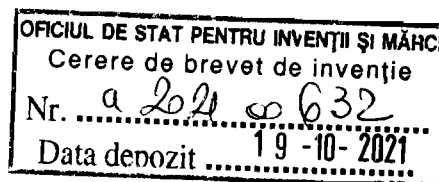
Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui material pe bază de zeoliți naturali care elimină/ reduce mirosul de tutun din încăperi sau din alte incinte închise. Procedeu conform invenției constă în prelevarea, spălarea și măcinarea grosieră a zeolitului urmată de o măcinare fină pentru reducerea granulației acestuia la dimensiunile dorite pentru creșterea suprafeței specifice, sitarea zeolitului pe diferite clase granulometrice până la obținerea unei granulații cuprinse între 0,5...5 mm, după care se aplică acestuia o metodă de activare acidă în care se adaugă peste zeolitul măcinat o soluție de HCl 0,4 M la un raport 1:2 sub agitare continuă, timp de 2 h la temperatura ambientală, iar după tratamentul de activare acidă se spală cu apă deionizată până la obținerea unui pH de 7, după care

zeolitul este uscat la 140°C, timp de 2 h, obținându-se un zeolit cu următoarele caracteristici fizico - chimice: granulație cuprinsă între 0,5...5 mm, grad de cristalizare > 80%, raport Si/Al minim 5, capacitate de schimb cationic minim 1meq/g, umiditate maxim 12%, conținut de Fe < 2%, materialul zeolitic astfel obținut fiind introdus în săculeți din material textil care se plasează în diferite zone ale încăperilor în care se fumează sau s-a fumat sau în scrumiere, recomandându-se o cantitate de 50 g zeolit/m², iar reactivarea materialului zeolitic se face prin păstrarea săculeților la soare timp de 6...8 ore.

Revendicări: 1

Figuri: 2





**Procedeu de obtinere a unui material pe baza de zeoliti naturali care
elimina/reduce mirosul de tutun din incaperi (incinte inchise)**

DESCRIERE TEHNICA

Prezenta inventie se refera la un **procedeu de obtinere a unui material pe baza de zeoliti naturali care elimina/reduce mirosul de tutun din incaperi**, materialul obtinut putand fi utilizat atat in spatii comerciale cat si casnic.

Prezentarea stadiului tehnicii in momentul actual la nivel international.

Mirosul este simtul prin care organismul percepe proprietatile unor substante, venind in contact cu particulele volatile degajate de acestea. [1]

Orice substanta care excita receptorii olfactivi se numeste substanta mirositoare iar senzatia olfactiva se numeste miros. Mirosul unui produs biologic este un amestec gazos, complex, care poate sa contina sute de componente chimice individuale.

Datorita structurii de tip fagure, zeolitul este capabil sa adsoarba molecule de umiditate si de gaz care sa reprezinte pana la 65% din greutatea zeolitului in sine. Zeolitul nu are practic nici un miros si nu elibereaza nimic atunci cand adsoarbe alte materiale. Datorita porozitatii sale si capacitatii de schimb de cationi, mirosurile nocive sunt prinse in interiorul structurii sale cristaline si indepartate din mediul inconjurator. Spre deosebire de odorizante sau parfumuri, zeolitul nu ascunde mirosurile ci le indeparteaza. [2]

Structura zeolitilor este formata dintr-un tetraedru de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ si $[\text{AlO}_4]^{5-}$ inlantuiti. Tetraedrul de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ este neutru din punct de vedere al sarcinilor electrice, in timp ce $[\text{AlO}_4]^{5-}$ contine o sarcina negativa excedentara compensata de cationii care se dispun in goluri: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc.

Adsorbtiia este operatia de fixare si acumulare a moleculelor unui gaz sau unui corp lichid pe suprafata unui corp solid.[3] Datorita structurii lor, zeolitii au proprietati de adsorbtiie ridicate, de aceea au multe aplicatii in diferite industrii ca: desiccanti, dezodorizanti si strat filtrant. Comportamentul de adsorbtiie al zeolitilor poate fi influentat de urmatorii factori:

- dimensiunea porilor;
- interactiunile moleculelor cu atomii care formeaza cadru;
- tipologia porilor.

Capacitatea de adsorbtiie a zeolitilor poate fi mult marita prin aplicarea diferitelor tehnici de activare. Aplicatiile de schimb de ioni ale zeolitilor depind de multi factori cum ar fi: continutul de aluminiu, structura zeolitului si pozitiile sarcinii cationilor din cadrul structurii. [4]

In zeolitii bogati in aluminiu, abundenta incarcarii de cadre negative este echilibrata de cationi prin procese de tip interactiuni electrostatice. In schimb, in zeolitii bogati in silicon, cantitatea mare de siliciu mareste caracterul hidrofob, iar ca rezultat, interactiunile van der Waals sunt cele care influenteaza comportamentul de adsorbție. [4, 5]

Metodele utilizate pentru eliminarea mirosului se bazeaza pe: reactia chimica intre dezodorizant si substanta chimica ce cauzeaza mirosul, adsorbția substantelor chimice ce cauzeaza mirosul, pe suprafata acestuia, adsorbția sau o combinatie dintre acestea.

Pe piata sunt disponibile diferite produse pe baza de zeolit care adsorb mirosurile, in general, cum ar fi produsele fabricate de KMI Zeolite Inc. (SUA), Zeochem (Elvetia), BASF (Germania), Ceca (Franta), Clariant (Germania), CWK Bad Köstritz (Germania), Grace (Germania), IQE (Spania), PQ Corporation (Olanda), Silkem (Slovacia), UOP/Honeywell (Belgia), Zeochem (Cehia), Prayon (Belgia).

De asemenea sunt diferite brevete pentru controlul mirosului folosind zeolit:

- Brevet US5211870A care se refera la o compozitie de produs de curatare fara miros care contine zeolit pentru controlul al mirosului.
- Brevet US20120114736A1 care se refera la un material compozit pentru controlul mirosurilor, este util în controlul mirosurilor provenite de la deseuri, de exemplu, ca alternativa de acoperire zilnica pentru depozitele de deseuri si in aplicatii de compostare.
- Brevet JPH11512943A care se refera la un produs absorbant care este format dintr-un miez absorbant intre 2 foi si un sistem de control al mirosurilor. Sistemele de control al mirosului includ zeoliti si silice, in care zeolitii si silica sunt fizic in imediata apropiere a produsului absorbant.
- Brevet IE910446A1 care se refera la un material absorbant gelifiant care contine si elemente de control al mirosului.
- Brevet KR100969639B1 care se refera la un adsorbant pentru indepartarea mirosului dintr-un aparat pentru uscarea deseurilor alimentare si la o metoda de indepartare a mirosurilor neplacute prin utilizarea aceluiasi material.

Prezentarea stadiului tehnicii in momentul actual la nivel national.

In Romania au fost acordate brevete pentru materiale pe baza de zeoliti pentru diferite aplicatii unele si pentru indepartarea mirosului cum ar fi: brevetul nr 114438 B1, care se refera la

un material pe baza de zeolit natural pentru eliminarea mirosurilor provenite de la animale domestice. Nici unul dintre aceste brevete nu se refera la materiale pe baza de zeoliti naturali care sa elimine specific mirosul de tutun.

Scopul inventiei: oferirea unei solutii mediu-prietenoase si cost-eficienta care sa ajute la eliminarea/reducerea mirosului de tutun din incaperi (incinte inchise - spatii comerciale sau uz casnic).

Probleme tehnice pe care prezenta inventie doreste sa le rezolve. Materialul pe baza de zeolit care elimina/reduce mirosul de tutun, obtinut prin procedeul propus spre brevetare rezolva urmatoarele probleme:

- reduce/elimina mirosul neplacut de tutun, prin indepartarea acestuia atat din aer cat si din textile.
- elimina impactul negativ asupra mediului pe care il au odorizantele pe baza de parfum, prin caracteristicile materialului imbunatatit care este 100% natural, non-toxic si ecologic;
- scade costurile ridicate pentru reducerea mirosului, deoarece acesta poate fi regenerat ori de cate ori este necesar prin expunere la soare.

Descriere inventie. Materialul obtinut prin procedeul propus pentru brevetare este o pulbere de clinoptilolit-zeolit, un mineral natural 100% pur, fara aditivi (fig. 1). Este micronizat si activat prin tratament acid, pentru a creste cantitatea de siliciu cea ce ii ofera proprietati superioare de adsorbție a componentelor chimice care sunt cauza mirosului neplacut de tutun si in plus, nu conține nanoparticule. Caracteristicile de baza ale materialului: granulatie: 0.5-5 mm; grad de cristalizare: min 80%; raport Si/Al: minim 5; capacitate de schimb cationic: min 1 meq/g; umiditate: max. 12 % si continutul de Fe: max 2 %. Procedeul de obtinere a materialului zeolitic destinat eliminarii/reducerii mirosului de tutun din incaperi se bazeaza pe actiunea solutiei de HCl 0.4 M asupra zeolitului prin cresterea raportului de Si/Al care corespunde caracteristicii hidrofile scazute a zeolitilor si cresterii numarului situsurilor Bronsted. Tratamentul chimic care se aplica zeolitilor modifica balanta Si/Al prin eliminarea ionilor de Al^{3+} avand ca rezultat cresterea capacitatii de adsorbție deoarece eliberarea de Al din site-ul activ Si-O-Al duce la formarea site-ului in Si-O-Si in care Si provine din structura exterioara. Trebuie tinut cont de faptul ca zeolitul devine un adsorbant hidrofob cand raportul de Si/Al creste. Dupa tratamentul de activare acida urmeaza o etapa de spalare cu apa deionizata pana cand pH-ul apei rezultate

ajunge la 7. Zeolitul spalat este apoi uscat la 140°C, timp de 2 h, dupa care este pregatit pentru depozitare in conditii controlate. Utilizare material pentru reducere/eliminarea miros de tutun din incaperi: se plaseaza in diferite zole ale incintei unde se fumeaza sau unde s-a fumat in trecut, o cantitate de 50 g zeolit/m² in saculeti din material textil fie ca atare, pulbere intr-un dispozitiv. De asemenea, poate fi introdus in scrumiera pentru eliminarea/reducerea mirosului datorat scrumului produs si a mucurilor de tigara. Acesta poate fi reactivat prin pastrarea la soare timp de 6-8 h sau introducerea acestora in uscatorul de rufe.

Exemplu de realizare a materialului pe baza de zeoliti naturali care elimina/reduce mirosul de tutun din incaperi. Se prezinta un exemplu de realizare a inventiei propuse si fazele procedeeului de obtinere a materialului pe baza de zeolit natural pentru adsorbtiia mirosurilor si umiditatii din frigider (figura 1).

1. Prelevare, spalare macinare grosiera, depozitare, pana la aplicarea procedeeului propus.
2. Macinare/micronizare pentru reducerea granulatiei zeolitului la dimensiunile dorite pentru cresterea suprafatei specifice a acestuia.
3. Sortare, prin sitare pe diferite clase granulometrice. Dimensiunea zeolitului final trebuie sa fie intre 0.5-5 mm.
4. Aplicare metoda de activare acida. Intr-un recipient rezistent la acizi se pune zeolit macinat peste care se adauga solutie de HCl 0.4 M la un raport 1:2 fata de zeoliti. Procesul se realizeaza sub agitare continua pentru a se asigura omogenitatea produsului finit, timp de 2h la temperatura ambientala.
5. Dupa tratamentul de activare acida urmeaza o etapa de spalare cu apa deionizata. Etapa de spalare se realizeaza pana cand pH-ul apei rezultate a ajuns la 7.
6. Zeolitul spalat este uscat la 140 °C, timp de 2 h
7. Impachetare si depozitare in conditii controlate.
8. Cerinte minimale – caracteristici fizico-chimice:
 - a. Granulatie: 0.5-5 mm;
 - b. Grad de cristalizare: min 80%;
 - c. Raport Si/Al: minim 5;
 - d. Capacitate de schimb cationic: min 1 meq/g;
 - e. Umiditate: max. 12 %;

f. Continutul de Fe: max 2 %;

9. Mod de utilizare: materialul se plaseaza in diferite zone ale camerei unde se fumeaza sau unde s-a fumat in trecut. Datorita modului de prezentare acesta poate fi integrat usor in decorul camerei, fie sub forma de saculeti din material textil fie ca atare. Se recomanda o cantitate de 50 g zeolit/m². De asemenea, poate fi introdus in scrumiera pentru eliminarea/reducerea mirosului datorat scrumului produs si a mucerilor de tigara.

10. Materialul poate fi reactivat prin pastrarea la soare timp de 6-8 h sau introducerea saculetilor cu material in uscatorul de rufe.

11. Demonstrare caracteristici fizico-chimice

Caracteristicile de absorbtie a mirosului de tutun de catre materialul obtinut prin procedeul propus pentru brevetare au fost demonstrate prin teste de laborator. Intr-un spatiu controlat s-a ars tutun. Fumul rezultat a fost colectat intr-un recipient in care se colecteaza probe de aer si a fost folosit pentru crearea conditiilor experimentale necesare evaluarii materialului zeolitic. In incinte de sticla cu volumul de 54 l inchise etans s-au introdus saculeti textile cu material zeolitic. De asemenea s-a realizat si o proba blank. S-a evaluat atat gradul de reducere a hidrocarburilor policiclice aromatice (PAH) din fum cat si a mirosului ca atare. Evaluarea s-a facut la 24 de h, la 3 zile si la 7 zile. Pentru evaluarea PAH-urilor s-a colectat fumul pe filtru de particule PM10, a fost extras si analizat conform protocolului impus de analiza SR EN ISO 17993. La 24 h dupa introducerea fumului in incinta etansa au fost analizati zeoliti si materialele textile introduse in vederea determinarii gradului de adsorbtie a HAP-urilor (SR EN ISO 17993, Lichid cromatograf de presiune inalta cu detector de fluorescenta HPLC-FLD, Perkin Elmer Serile 200, Analizor portabil gaze, model GA5000, Producator: GEOTECH.). Pentru evaluarea gradului de reducere a mirosului s-a evaluat gradul de miros la 3 si la 7 zile pe baza unui chestionar. S-a realizat si o proba blank prin introducerea in incinta de sticla doar a fumului si a materialului textil. Fata de aceasta proba blank a fost evaluat gradul de reducere a mirosului de tutun. Zeolitul activat prin tratament acid a redus semnificativ mirosul de tutun conform respondentilor chestionarului. Zeolitul activat prin tratament acid a adsorbit 74 % din benzo(a)pirenul din incinta. (fig. 2)

Avantajele aduse de prezenta inventie

- Datorita proprietatilor dobandite in urma activarii acide, materialul are o capacitate ridicata de adsorbție a mirosului de tutun.
- Poate fi usor integrat in decorul camerei neocupand spatiu, asa cum face un purificator de aer electric;
- Nu are nevoie de o sursa de curent electric pentru a functiona;
- 100% natural, non-toxic si ecologic;
- Este considerat, in general, sigur pentru animale si oameni;
- Poate fi regenerat ori de cate ori este necesar prin expunere la soare.

Bibliografie

1. ***, <https://dexonline.ro/definitie/miros>, accesat la data de 12.07.2021;
2. Gottardi, G. and Galli, E. Natural Zeolites, Springer-Verlag, Berlin, 1985, 409 p.;
3. ***, <https://dexonline.ro/definitie/zeolit>, accesat la data de 16.07.2021;
4. LuVerne E.W. Hogg, Zeolites: Absorbents, Adsorbents Prepared for the 16th Industrial Minerals International Congress April 6th –9th, 2003 Montreal, Quebec, C2C Zeolite Corporation
5. Andrada Maicaneanu, Horea Bedeleian, Maria Stanca, Zeoliti natural, caracterizare si aplicatii in protectia mediului, Universitatea “Babes-Bolyai” Presa Universitara Clujeana, 2008.

REVENDICARI

Procedeu de obtinere a unui material pe baza de zeoliti naturali care elimina/reduce mirosul de tutun din incaperi (incinte inchise) **caracterizat prin aceea ca** dupa prelevare, spalare macinare grosiera a zeolitului are loc macinare/micronizare pentru reducerea granulatiei zeolitului la dimensiunile dorite (in general de ordinul micronilor) pentru cresterea suprafatei specifice a acestuia, sortarea, prin sitare pe diferite clase granulometrice astfel ca dimensiunea zeolitului final trebuie sa fie intre 0.5-5 mm dupa care se aplica acestuia o metoda de activare acida in care peste zeolitul macinat se adauga solutie de HCl 0.4 M la un raport 1:2 fata de zeoliti, proces care se realizeaza sub agitare continua pentru a se asigura omogenitatea produsului finit, timp de 2h la temperatura ambientala iar dupa tratamentul de activare acida urmeaza o etapa de spalare cu apa deionizata care se realizeaza pana cand pH-ul apei rezultate ajunge la 7, dupa care zeolitul spalat este uscat la 140 °C, timp de 2 h, obtinandu-se un zeolit cu caracteristicile fizico-chimice granulatie: 0.5-5 mm; grad de cristalizare: min 80%; raport Si/Al: minim 5; capacitate de schimb cationic: min 1 meq/g; umiditate: max. 12 %; continut de Fe: max 2 %; material zeolitic care se plaseaza in diferite zone ale camerei unde se fumeaza sau unde s-a fumat in trecut, fie sub forma de saculeti din material textil fie ca atare, recomandandu-se o cantitate de 50 g zeolit/m² sau poate fi introdus in scrumiera pentru eliminarea/reducerea mirosului datorat scrumului produs si a mucerilor de tigara iar materialul zeolitic poate fi reactivat prin pastrarea la soare timp de 6-8 h sau introducerea saculetilor cu material in uscatorul de rufe

Fig. 1 Procedeu de obtinere a unui material pe baza de zeoliti naturali care elimina/reduce mirosul de tutun din incaperi (incinte inchise)

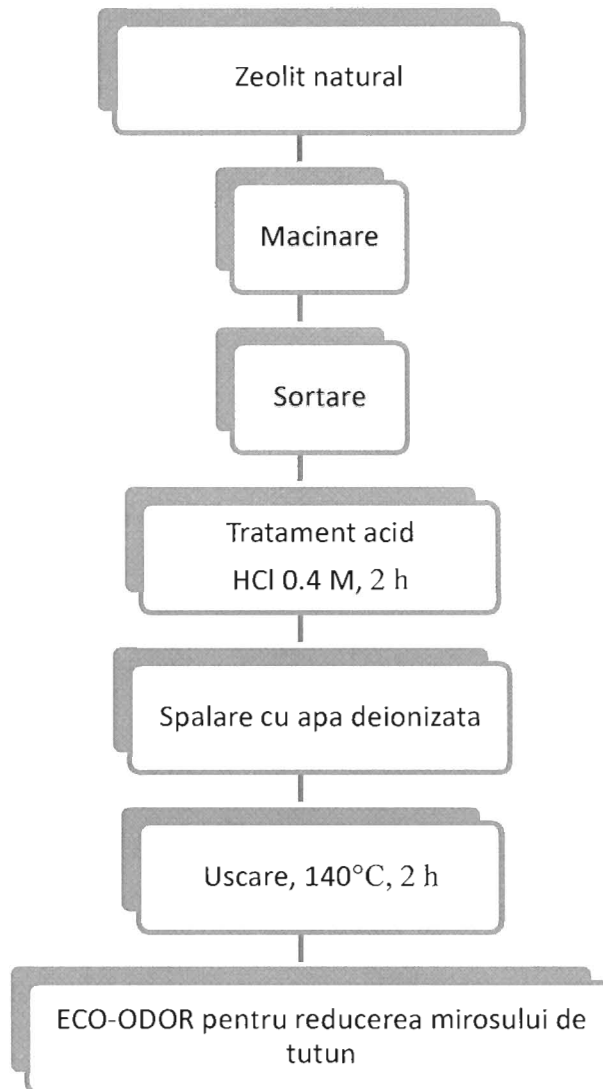


Fig. 2 Grad de adsorbție al materialului zeolitic pentru reducerea/eliminarea mirosului de tutun obținut prin procedeul propus spre brevetare

