



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2021 00633**

(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 PENTRU REDUCEREA/ELIMINAREA
MIROSULUI ȘI A UMIDITĂȚII DIN FRIGIDERE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui material pe bază de zeoliți naturali utilizat pentru reducerea/eliminarea mirosului și a umidității din frigidere, materialul putând fi utilizat atât în domeniul HORECA cât și în cel casnic. Procedeu conform invenției constă în prelevarea tufului vulcanic din depozit, spălarea și uscarea acestuia, măcinarea zeolitului pentru reducerea granulației la dimensiunile dorite pentru creșterea suprafeței specifice a acestuia, urmată de sortarea prin sitare pe diferite clase granulometrice până la dimensiunea finală cuprinsă între 0,5...3 mm, calcinarea zeolitului timp de 3 h la o temperatură de 450°C în vederea creșterii suprafeței specifice, obținându-se astfel un zeolit final cu granulația cuprinsă între 0,5...3 mm, grad

de cristalizare > 80%, raportul Si/Al > 5, cu capacitatea de schimb cationic minim 1 meq/g, umiditatea < 5% și conținut de Fe < 2%, materialul astfel obținut utilizându-se prin plasarea acestuia în diverse zone ale camerei, spațiului de stocare sau a frigiderului, pentru a reduce umiditatea și pentru a preveni/ elimina mirosurile neplăcute, cantitatea de zeolit recomandată fiind de 50 g zeolit/m², iar după utilizare materialul poate fi reactivat prin păstrarea la soare timp de 6...8 ore sau introducerea acestuia în uscătorul de rufe.

Revendicări: 1
Figuri: 1



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. <u>a 2021 se 633</u>
Data depozit <u>19-10-2021</u>

Procedeu de obtinere a unui material pe baza de zeoliti naturali pentru reducerea/eliminarea mirosului si a umiditatii din frigidere

DESCRIERE TEHNICA

Prezenta inventie se refera la un **procedeu de obtinere a unui material pe baza de zeolit natural pentru reducerea/eliminarea mirosului si a umiditatii din frigidere** si poate fi utilizat atat in domeniul HORECA cat si casnic.

Prezentarea stadiului tehnicii in momentul actual la nivel international. Termenul de zeolit se refera la un grup de minerale micro-poroase care reprezinta aluminosilicati naturali, hidratati ai metalelor alcaline sau alcalino-pamantoase cum ar fi: calciu, sodiu, potasiu, bariu si strontiu, uneori magneziu, mangan etc.[1, 2] Structurile de zeolit contin legaturi (-Si-O-Al-) care formeaza pori de suprafata cu un diametru uniform si contin cavitati interne regulate si canale de forme specifice si dimensiuni ale porilor de aproximativ 2 pana la 10 angstromi. [3].

In functie de morfologia si structura lor, zeolitii se impart in mai multe grupe:

- **grupa natrolitului**: structura de tip lant, mineralele au forma fibroasa aciculara sau cristale prismatice sub forma de ace;
- **grupa heulanditului**: structura lamelara, prismatica, cristalele sunt plate, netede sau tabulare;
- **grupa cu structuri izomerice**: structura este dezvoltata tridimensional.

Se cunosc aproximativ 40 de specii de zeolit natural, cele mai comune fiind: analcime, chabazit, clinoptilolit, stilbit, erionit, ferieritul, heulanditul, laumontit, mordenit si phillipsit. Toate speciile mentionate au proprietati usor diferite si sunt potrivite pentru diferite aplicatii.[4] Diferenta chimica dintre zeoliti este data de raportul Si/Al. [5] Zeolitii au aplicatii in diferite domenii datorita proprietatilor lor unice, cum ar fi stabilitatea termica, aciditatea, hidrofobicitatea / hidrofilitatea si capacitatea de schimb ionic. Ca adsorbanti, zeolitii sunt foarte utili pentru a indeparta moleculele polare sau polarizabile mici si ionii de metale grele cum ar fi Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} si Sr^{2+} . Zeolitii pot fi, de asemenea, utilizati ca aditiv la detergenti datorita capacitatii lor excelente de schimbare a ionilor. Ca si catalizatori, zeolitii sunt utilizati pe scara larga in industria petroliera in reactii cum ar fi cracarea, alchilarea, izomerizarea, hidrogenarea si

dehidrogenarea. [5] După natura lor, zeolitul pot fi: naturali (obținuți din exploatarea minieră) și sintetici (produsi industrial). Asociația Mineralogică Internațională identifică fiecare zeolit pe baza criteriilor stabilite (caracteristicile structurii cristalelor și proprietățile morfologice) și îi atribuie acestuia un cod mnemonic de trei litere; de exemplu, clinoptilolitul zeolit natural este notat ca HEU.[4] Zeolitul natural nu conține doar cristale pure de alumino-silicat, conține și impurități organice și anorganice. Impuritățile prezente îi scad capacitatea de adsorbție făcând necesară aplicarea unor tratamente de activare care să asigure eliminarea acestor impurități.

Datorită structurii de tip fașă, zeolitul este capabil să adsorbă molecule de umiditate și de gaz care să reprezinte până la 65% din greutatea zeolitului în sine. Zeolitul nu are practic nici un miros și nu eliberează nimic atunci când adsorbă alte substanțe. Datorită porozității sale și capacității de schimb de cationi, mirosurile nocive sunt prinse în interiorul structurii sale cristaline și îndepărtate din mediul înconjurător. Spre deosebire de odorizante sau parfumuri, zeolitul nu ascunde mirosurile ci le îndepărtează. [5]

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

La nivel global sunt diferite brevete acordate pentru produse pe baza de zeolit pentru îndepărtarea mirosurilor și a umidității:

- Brevet CN212236605U care se referă la o cutie pentru îndepărtarea mirosului pe baza de zeolit destinată utilizării în frigider. Miezul filtrant este format dintr-un strat de nisip de cuarț, un strat de carbune activ și un strat de zeolit.
- Brevet KR100344139B1 care se referă la un articol absorbant având un sistem de control al mirosurilor ce conține silice, zeolit și material gelifiant absorbant.
- Brevet WO2013056013A1 care se referă la un film polimeric care conține un amestec de pvc care absoarbe mirosurile.
- Brevet US7407922B2 care se referă la o compoziție dezodorizantă pe baza de zeolit pentru materiale textile.
- Brevet US20040197278A1 care se referă la o compoziție ce poate fi mestecată pe baza de zeolit pentru reducerea mirosului neplăcut, cu aplicații în igiena orală.

Toate aceste brevete au cost de productie ridicat datorita complexitatii procesului de fabricare.

Prezentarea stadiului tehnicii in momentul actual la nivel national. Pe baza informatiilor din literatura de specialitate detinute, in momentul actual nu exista referinte bibliografice privind existenta unui material pe baza de zeolit natural specific comercializat pentru reducerea/eliminarea mirosului si a umiditatii din frigidere.

Scopul inventiei: oferirea unei solutii prietenoase cu mediul si eficienta economic care sa reduca umiditatea din frigider si alte spatii de stocare alimente si produse nealimentare precum si sa previna/elimine mirosurile neplacute din frigider si alte spatii de stocare alimente si produse nealimentare (spatii comerciale sau de uz casnic).

Descriere inventiei. 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. Datorita structurii lor, zeolitii au proprietati de adsorbtiie ridicate, de aceea au multe aplicatii in diferite industrii ca: desicanti, dezodorizanti si strat filtrant. Comportamentul de adsorbtiie al zeolitilor poate fi influentat de urmatoorii factori:

- dimensiunea porilor;
- interactiunile moleculelor cu atomii care formeaza cadrul matricei zeolitice;
- tipologia porilor.

Capacitatea de reducere a umiditatii de catre materialul propus spre brevetare a fost demonstrata experimental in diferite conditii ambientale. Materialul obtinut nu este toxic pentru organismele vii, terestre sau acvatice, nu emana miros putand fi folosit in spatii inchise cum ar fi frigider, lazi frigorifice, camera si alte locuri de stocare a alimentelor.

Probleme tehnice pe care prezenta inventie doreste sa le rezolve. Materialul pe baza de zeolit natural pentru reducerea/eliminarea mirosului si a umiditatii din frigidere propus spre brevetare rezolva urmatoarele probleme:

- elimina impactul negativ asupra mediului pe care il au odorizantele pe baza de parfum, prin caracteristicile noului material imbunatatit care este 100% natural, non-toxic si ecologic;

- elimina impactul negativ asupra sanatatii umane pe care il au odorizantele pe baza de parfum, datorita proprietatilor acestui nou material de a nu irita pielea;
- contribuie la scaderea cantitatii foarte mari de deseuri alimentare produse de catre cetateni, prin cresterea duratei de stocare a alimentelor;
- scade riscul de toxiinfectii alimentare si alergii: prin asigurarea unui mediu neprielnic dezvoltarii microorganismelor si ciupercilor patogene.
- scade costurile ridicate pentru reducerea mirosului neplacut din frigidere, deoarece materialul zeolitic propus poate fi regenerat ori de cate ori este necesar, prin expunere la soare.

Exemplu de realizare a materialului pe baza de zeoliti naturali pentru reducerea/eliminarea mirosului si a umiditatii din frigidere. Mai jos se prezinta un exemplu de realizare efectiva a inventiei precum si etapele procesului de obtinere a materialului pe baza de zeolit natural pentru adsorbtiia mirosurilor si umiditatii din frigider (figura 1).

1. Prelevarea din depozit, spalarea si uscarea materialului brut (tuf vulcanic)
2. Macinarea, presupune reducerea granulatiei zeolitului la dimensiunile dorite (in general de ordinul micronilor) crescand astfel suprafata specifica a acestuia.
3. Sortare, dupa macinare se realizeaza operatiunea de sortare, prin sitare pe diferite clase granulometrice. Dimensiunea zeolitului final, macinat trebuie sa fie intre 0.5-3 mm.
4. Calcinarea, se realizeaza la 450 °C timp de 3 h si are ca scop principal cresterea suprafetei specifice si a volumului microporilor de zeoliti.
5. Ambalare si depozitare in conditii controlate: intr-un loc uscat, racoros si bine ventilat.
6. Materialul zeolitic se utilizeaza prin plasarea in diferite zone ale camerei, spatiului de stocare sau a frigiderului pentru a reduce umiditatea si pentru a preveni/elimina mirosurile neplacute. Se recomanda o cantitate de 50 g zeolit/m². Acesta poate fi reactivat prin pastrarea la soare timp de 6-8 h sau introducerea acestuia in uscatorul de rufe.

Caracteristicile materialului zeolitic care constituie subiectul prezentei cereri de brevet sunt prezentate mai jos:

- granulatie 0.5-3 mm;

- grad de cristalizare: min 80%;
- raport si/al: minim 5;
- capacitate de schimb cationic: min 1 meq/g.
- umiditate: max. 5 %
- continut de Fe: max 2 %

S-au realizat diferite teste de laborator pentru demonstrarea eficientei materialului zeolitic prin testarea gradului de adsorbție a mirosurilor și a umidității. Aparate/echipamente utilizate: Termobalanta, model HC103, producator METTLER TOLEDO; Analizor portabil gaze, model GA5000, producator: GEOTECH.

În recipiente cu capac cu volum de 1 l s-au introdus 100 g carne tocată și un saculeț de organza cu 30 de grame de zeolit activat, iar într-un alt recipient s-a introdus doar 100 g de carne care va fi considerată proba blank. S-a măsurat gradul de adsorbție a gazelor eliberate în timpul procesului de alterare a carnii și anume: CH₄, CO₂, O₂, NH₃, CO₂, H₂S. Concentrația gazelor s-a măsurat prin introducerea furtunului echipamentului de măsură în recipient prin întredeschiderea capacului. Măsurarea s-a făcut după 7 zile în care recipientele cu carne și cu zeoliti au fost ținute la temperatura camerei (20-22 °C) pentru a se asigura începerea proceselor de descompunere a carnii care conduc la eliberare gazelor cu miros respingător cum ar fi hidrogenul sulfurat (H₂S) și amoniacul (NH₃). Rezultatele obținute prin măsurarea concentrației gazelor care se găsesc în recipientele cu zeolit au fost comparate cu rezultatele obținute la proba blank. Diferența dintre concentrația gazelor din proba blank și concentrația gazelor din restul recipientelor cu probe reprezintă cantitatea de gaz adsorbită de zeolitul din incintă.

Măsurarea umidității probelor de zeolit s-a realizat înainte ca acestea să fie introduse în recipientul cu carne și, după 7 zile în care au stat în recipientul cu carne. Tabelele de mai jos (1-2) prezintă rezultatele obținute la teste.

Tabelul 1 Grad de adsorbție gaze eliberate în perioada de descompunere a carnii

Nr. crt.	Parametru de performanță	Unitate de măsură	Valoare obținută	Valoare blank	Valoare adsorbită
1.	CO ₂	%	7.2	12.6	5.4
2.	O ₂	%	11.2	8	3.2
3.	NH ₃	ppm	7	37	30
4.	CO	ppm	6	9	3
5.	H ₂ S	ppm	27	90	63

Tabelul 2 Gard de adsorbție a umidității

Nr. crt.	Parametru de performanță	Unitate de măsură	Valoare obținută inițial	Valoare obținută după 7 zile	Valoare adsorbită
1.	Umiditate	%	0.62	8.26	7.64 %

Analiza rezultatelor obținute arată că materialul zeolitic a demonstrat o capacitate ridicată de adsorbție a amoniacului și a hidrogenului sulfurat precum și a umidității.

Avantajele aduse de prezenta invenție

- 100% natural, non-toxic și ecologic;
- Crește durata de conservare a produselor alimentare;
- Nu conține substanțe chimice, coloranți sau parfumuri artificiale;
- Nu irită pielea;
- Este clasificat ca GRAS (în general considerat ca fiind sigur) pentru animale și oameni.
- Poate fi regenerat ori de câte ori este necesar prin expunere la soare;
- Cost redus.

Bibliografie

1. ***, <https://dexonline.ro/definitie/zeolit>, accesat la data de 16.07.2021
2. Andrada Maicaneanu, Horea Bedeleian, Maria Stanca, Zeolitul natural, caracterizare și aplicații în protecția mediului, Universitatea "Babes-Bolyai" Presa Universitară Clujeană, 2008.
3. LuVerne E.W. Hogg, Zeolites: Absorbents, Adsorbents Prepared for the 16th Industrial Minerals International Congress April 6th – 9th, 2003 Montreal, Quebec, C2C Zeolite Corporation
4. ***, <http://oglalalakovtanation.info/zeolite/assets/2018-9-21-zeolite-presentation.pdf>, accesat la data de 10.07.2021
5. Gottardi, G. and Galli, E. Natural Zeolites, Springer-Verlag, Berlin, 1985, 409 p.

1. REVENDICARI

Procedeu de obtinere a unui material pe baza de zeoliti naturali pentru reducerea/eliminarea mirosului si a umiditatii din frigidere **caracterizat prin aceea ca** dupa prelevarea din depozit, spalarea si uscarea materialului brut (tuf vulcanic), macinarea/reducerea granulatiei zeolitului la dimensiunile dorite, crescand astfel suprafata specifica a acestuia, dupa sortarea, prin sitare pe diferite clase granulometrice pana la dimensiunea zeolitului final, macinat intre 0.5-3 mm are loc calcinarea la 450 °C timp de 3 h in vederea cresterii suprafetei specifice pentru a se obtine un material zeoltic cu caracteristicile: granulatie 0.5-3 mm; grad de cristalizare: min 80%; raport si/al: minim 5; capacitate de schimb cationic: min 1 meq/g. umiditate: max. 5 %; continut de Fe: max 2 % care se utilizeaza prin plasarea in diferite zone ale camerei, spatiului de stocare sau a frigiderului pentru a reduce umiditatea si pentru a preveni/elimina mirosurile neplacute recomandandu-se o cantitate de 50 g zeolit/m² care poate fi reactivat prin pastrarea la soare timp de 6-8 h sau introducerea acestuia in uscatorul de rufe.



Fig. 1 Procedeu de obtinere a materialului zeolitic destinat reducerii/eliminarii mirosului si a umiditatii din frigidere

