



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00821

(22) Data de depozit: 20/12/2022

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

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE  
DEZVOLTARE PENTRU ECOLOGIE  
INDUSTRIALĂ-ECOIND,  
DRUMUL PODU DÂMBOVIȚEI, NR.57-73,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:  
• ȘTEFĂNESCU MIHAI, BD.1 DECEMBRIE  
1918 NR.68, BL.U 25, SC.1, ET.6, AP.60,  
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;

• TIRON OLGA, STR.CAP.ILINA, NR.1,  
BL.13A, SC.2, ET.8, AP.70, SECTOR 5,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• BUMBAC COSTEL, STR. MODESTIEI,  
NR.81, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;  
• PUIU DIANA MARIA, STR.CORNIȘA  
BISTRIȚEI, NR.9, SC.B, AP.3, BACĂU, BC,  
RO;  
• CRISTEA NICOLAE IONUȚ,  
ALEEA CETATEA VECHĂ NR.2, BL.41,  
SC.3, ET.3, AP.55, SECTOR 4,  
BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU DE ÎNDEPĂRTARE AVANSATĂ  
A TRICLORETELENEI DIN SURSE SUBTERANE DE APĂ  
POTABILĂ PRIN ULTRASONICARE ȘI SORBȚIE  
PE BIOMASĂ DIN ALGE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu fizico - chimic și biologic, care are loc în stațiile de potabilizare, pentru îndepărtarea tricloretilenei TCE din apa subterană, prin ultrasonicare și sorbție pe biomasă din alge, până la valori remanente de concentrație sub limita admisă de 10 μm/l în apă potabilă. Procedeu conform invenției constă în tratarea apei infestată cu tricloretilenă TCE în trei etape:

a) etapa 1 de ultrasonicare a apei brute într-un generator ultrasonic și reactor ultrasonic de 700 mL cu manta de răcire cu apă și vas barbotor, la o frecvență de ultrasonicare de 20 kHz și amplitudine ultrasonică de 100%, energia sonică introdusă fiind cuprinsă între 50...400 kJ, pentru o concentrație inițială TCE de 4090 μm/L;

b) etapa 2 în care se face biosorbția TCE pe alge de tip Chlorella rezultate de la curățarea decantoarelor de apă potabilă din stațiile de tratare a apelor de suprafață, în care concentrația inițială TCE este de 146 μ m/L, doza de alge este cuprinsă între

100...400 mg substanță uscată/l, înainte de utilizare algele fiind spălate cu o cantitate de 2 litri apă potabilă/4 g alge substanță uscată pentru a nu crește valoarea încărcării organice exprimată prin indicele de permanganat peste 5 mg/L, rezultând un randament maxim de îndepărtare a TCE de 55,5% prntru o doză de 400 mg alge s.u./L, după etapa de biosorbție apa tratată este decantată timp de 30 min. și microfiltrată prin membrane polimerice cu diametrul porilor de 0,45 μm; și

c) etapa 3 este a doua etapă de ultrasonicare, care are loc în același tip de generator, la frecvența de 20 kHz, amplitudine sonică de 100%, energie ultrasonică introdusă de 50...400 kJ, pentru o concentrație inițială TCE de 4090 μg/L, rezultând o concentrație de tricloretilenă reziduală de 5 μg/L sub limita admisă în apa potabilă.

Revendicări: 4

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



## PROCEDEU DE ÎNDEPĂRTARE AVANSATĂ A TRICLORETELENEI DIN SURSE SUBTERANE DE APĂ POTABILĂ PRIN ULTRASONICARE ȘI SORBȚIE PE BIOMASĂ DIN ALGE

Invenția se referă la un procedeu fizico-chimic și biologic de îndepărtare a tricloretilenei (TCE) din apa subterană în stațiile de potabilizare, până la valori remanente de concentrație sub limita admisă (10  $\mu\text{g/L}$  - L458/2002) în apa potabilă.

Tricloretilena ( $\text{C}_2\text{HCl}_3$ ) este un compus organoclorurat alifatic care a fost utilizat ca solvent în industria alimentară, la obținerea altor compuși în industria chimică, agent de curățare a metalelor și ca anestezic. În prezent aplicațiile sunt în domeniul industriei chimice de sinteză și la fabricarea agenților de răcire [1]. Este un compus toxic cu efect cancerigen a cărui prezență în atmosferă, sol și pânza freatică este detectată constant în mai multe părți ale lumii. Este mai greu decât apa și nu se evaporă complet la suprafața solului, în cazul unei poluări accidentale, ci pătrunde în sol ajungând în pânza freatică unde poate forma pene de poluare care determină *contaminarea de lungă durată a apei subterane* din zona afectată. Există astfel de zone și în România, unele dintre ele în jurul Capitalei.

În cazul apei subterane există tehnologii de tratare bazate pe procese de oxidare avansată, reducere cu fier zerovalent, stripare etc. dar sunt puține mențiuni despre îndepărtarea compușilor organici volatili de tipul tricloretilenei prin ultrasonicare/sonoliză sau procedee biologice [2-4]

În prezent, stațiile de tratare a apei potabile din țara noastră nu folosesc apă brută cu TCE și nu au fost realizate cercetări sistematice pentru recuperarea acestor surse, prin implementarea de tehnologii specifice.

Utilizarea ultrasunetelor în domeniul tratării apei potabile prezintă următoarele avantaje:

- datorită fenomenului de cavitație acustică în apă sunt generate ciclic, pentru perioade scurte de timp, "puncte/bule fierbinți" cu temperaturi și presiuni ridicate cu generare de radicali liberi extrem de reactivi dintre care radicalul hidroxil este cel mai important (are potential de oxidare mai mare decât ozonul) în degradarea avansată a micropoluantilor organici cum este tricloretilena; oxidarea are loc in situ, fara adaos de reactivi;
- procesul nu generează poluare secundară, se formează peroxid de hidrogen care se descompune în apă și oxigen;

- tratarea ultrasonică are eficiență ridicată la degradarea compușilor organici refractari din apă datorită cumulării a doua efecte: efectul chimic (oxidarea chimică) și efectul termic (reacții de piroliză).

Tratarea prin procedee biologice a apei destinate consumului uman are puține aplicații, cu excepția îndepărtării ionului amoniu din surse subterane (există și în România o stație de potabilizare care utilizează acest procedeu). Introducerea de material biologic suplimentar celui din matricea inițială de impurificare a apei conduce la necesitatea îndepărtării/neutralizării acestuia înainte ca apa tratată să fie distribuită în rețea. De obicei, acest lucru se realizează prin clorinare dar, ultrasonicarea poate reprezenta o alternativă eficientă, care duce la reducerea dozelor de clor (clorinarea nu este eliminată, ea asigurând remanența dezinfectantului - clorului în rețea).

Această invenție reprezintă un procedeu integrat de îndepărtare avansată TCE din apă potabilă care combină tratarea fizico-chimică (ultrasonicarea) cu cea biologică (sorbția pe biomasa).

Procedeu are la bază trei etape de tratare după cum urmează:

- îndepărtarea tricloretilenei prin ultrasonicare (denumită ULTRASONICARE 1);
- îndepărtarea tricloretilenei prin sorbție pe biomasă din alge verzi (denumită BIOSORBTIE);
- îndepărtarea tricloretilenei reziduale și realizarea dezinfecției (denumită ULTRASONICARE 2).

În continuare se descrie experimentul format din cele trei etape de realizare a procedurii conform invenției. Experimentele s-au desfășurat la nivel de laborator. *Apa subterană brută îndeplinește condițiile de calitate pentru a fi potabilă cu excepția conținutului de tricloretilenă și al încărcării microbiene.*

**Etapa 1** se referă la ultrasonicarea apei brute cu conținut de tricloretilenă.

Condiții de lucru:

- ultrasonicare la frecvența de 20 kHz, amplitudine ultrasonică 100% (generator ultrasonic și reactor ultrasonic de 700 mL cu manta de răcire cu apă și vas barbotor);
- energia ultrasonică introdusă: 50 - 400 kJ;
- concentrație inițială TCE: 4090 μg/L.

În tabelul 1 sunt prezentate condițiile de lucru și rezultatele experimentale obținute conform acestei etape de realizare a invenției.

**Tabel 1 Ultrasonicare 1**

Energie, kJ	TCE inițial, μg/l	Test A			Test C		
		Proba	TCE reziduală, μg/l	ηTCE, %	Proba	TCE reziduală, μg/l	ηTCE, %
50	4090	EA1	2255	45	EC1	2344	42
100		EA2	1331	67	EC2	1289	68
200		EA3	693	83	EC3	621	85
300		EA4	315	92	EC4	286	93
400		EA5	146	96	EC5	125	99

Testele duplicate au evidențiat că **randamentul maxim de îndepărtare a TCE a fost înregistrat la aplicarea energiei ultrasonice de 400 kJ** (energia este parametrul determinant al procesului) aceasta fiind valoarea optimă a procedurii.

**Etapa 2** se referă la biosorbția TCE pe alge de tip *Chlorella*, rezultate de la curățarea decantoarelor de apă potabilă din stațiile de tratare ape de suprafață.

Treapta biologică de potabilizare reprezintă o metodă mai puțin costisitoare de reducere a conținutului de tricloretilenă din apă diminuând astfel costurile unui proces bazat numai pe ultrasonicare la energii mari (>400 kJ).

Nu este indicată utilizarea ei ca primă treaptă de tratare în cazul concentrațiilor ridicate de poluanți chiar dacă algele utilizate sunt dintre cele adaptate la matricea de impurificare a apei.

Ultrasonicarea apei înainte de treapta de tratare biologică cu alge activate reprezintă o variantă fezabilă de tratare cel puțin în cazul poluării cu tricloretilena.

Condiții de lucru:

- concentrație inițială TCE: 146 μg/L (efluent treapta ULTRASONICARE 1);
- doza alge: 100-400 mg s.u/l (s.u. = substanță uscată);
- înainte de utilizare algele se spală cu apă potabilă (2 litri de apă/4 g alge s.u.) pentru a nu crește valoarea încărcării organice exprimată prin indicele de permanganat peste 5 mg/L;
- timp de contact: 2 ore.

În tabelul 2 sunt prezentate rezultatele experimentale obținute.

**Tabel 2 Biosorbția**

Proba	Timp de contact, ore	TCE inițial, $\mu\text{g/l}$	Doza alge active raportată la substanța uscată, $\text{mg/l}$	TCE reziduală, $\mu\text{g/l}$	$\eta\text{TCE}$ , %
A1	4	146	100	113	22,6
A2			200	76	47,9
A3			300	67	54,1
A4			400	65	55,5

Randamentul maxim de îndepărtare TCE a fost de 55,5% **pentru o doză de 400 mg alge s.u./L** aceasta fiind considerată doza optimă pentru acest procedeu.

Biomasa filtrată cu conținut de TCE se colectează și se incinerează în instalații autorizate în sine cunoscute.

După etapa de Biosorbție, apa tratată este **decantată timp de 30 de minute și microfiltrată prin membrane polimerice cu diametrul mediu al porilor de 0,45  $\mu\text{m}$**  în sine cunoscute. Lichidul limpede rezultat este trecut în etapa de Ultrasonicare 2 (dezinfecție).

**Etapa 3** se referă la etapa a doua de ultrasonicare realizată pentru aducerea concentrației de TCE sub limita admisă în apa potabilă precum și pentru îndepărtarea încărcării microbiene, adusă în principal de biomasa (algele utilizate au fost crescute în laborator) .

Condiții de lucru:

- ultrasonicare la frecvența de 20 kHz, amplitudine ultrasonică 100% (generator ultrasonic și reactor ultrasonic de 700 mL cu manta de răcire cu apă și vas barbotor;
- energia ultrasonică introdusă: 50 - 400 kJ;
- concentrație inițială TCE: 4090  $\mu\text{g/L}$ .

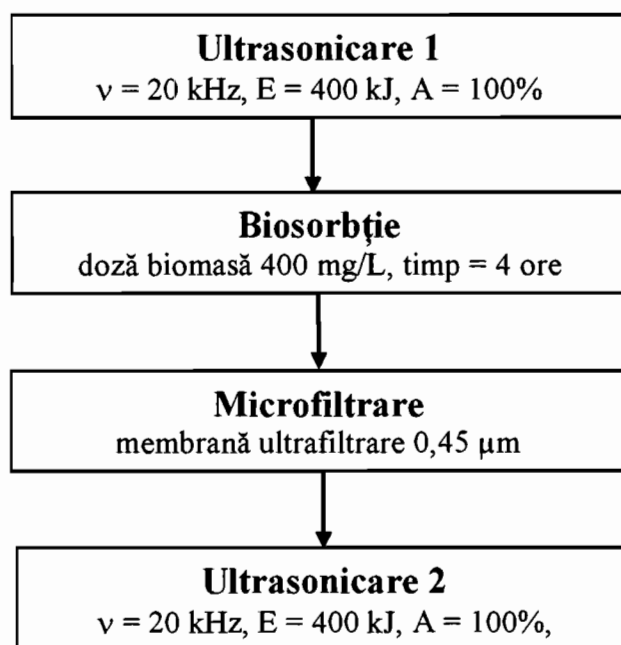
Concentrația de **tricloretilenă reziduală a fost de 5  $\mu\text{g/L}$ , sub limita admisă in apa potabilă.**

Rezultatele privind randamentele de dezinfecție (pentru trei energii de ultrasonicare) sunt prezentate în tabelul 3. Energia de 400 kJ este suficientă pentru dezinfecția efluentului treptei de biosorbție, indicatorii având valori sub limitele admise.

**Tabel 3 Dezinfecția ultrasonică a efluentului treptei biologice de potabilizare**

Nr crt.	Incercare executată	U.M.	Simbol proba / Valori determinate				Valori admise de Legea 458/2002
			US0	US1	US2	US3	
			Energie ultrasonice				
			Initial	200 kJ	400 kJ	100 kJ	
1.	Numar total de colonii-microorganismе de cultura la 22°C	Numar/mL	4900	10	12	830	100 [nici o modificare anormală]
2.	Numar total de colonii-microorganismе de cultura la 37°C	Numar/mL	7200	21	15	6100	20 [nici o modificare anormală]
3.	Bacterii coliforme totale	Numar/100 mL	1458	0	0	736	0
4.	<i>Escherichia coli</i>	Numar/100mL	0	0	0	0	0
5.	<i>Bacterii coliforme fecale</i>	Numar probabil/100 mL	<1	<1	<1	<1	Nu se normeaza
6.	Enterococi (streptococi fecali)	Numar/100 mL	0	0	0	0	0
7.	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	Numar/100mL	2	0	0	0	0
8.	<i>Clostridium perfringens</i>	Numar/ 100 mL	0	0	0	0	0

Cele trei etape prezentate anterior au condus la următorul procedeu integrat de tratare a apei impurificate cu tricloretilenă (Fig. 1).

**Fig.1 Procedeu de îndepărtare tricloretilenă din apă**

**BIBLIOGRAFIE**

1. Lim, M.H., Kim, S.H., Kim, Y.U., Sonolysis of chlorinated compounds in aqueous solution, *Ultrasonics Sonochemistry*, 2007, p. 93-98;
2. Chowdhury, P., Viraraghavan, T., Sonochemical degradation of chlorinated organic compounds, *Science of the Total Environment*, 2009, p. 2474-2492§
3. Kang, J.W. Lee, K.H., Koh, C.H., Nam, S.N., The kinetics of the sonochemical process for the destruction of aliphatic and aromatic hydrocarbons, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2001, p. 336-341§
4. Delgado-Ponedano, M.M., Luque de Castro, M.D., A review on enzyme and ultrasound: A controversial but fruitful, *Analytica Chimica Acta*, 2019, p. 1-21.



## REVENDICĂRI

1. Procedeu integrat fizico-chimic si biologic de îndepărtare a tricloretilenei (TCE) din surse subterane de apa potabilă **caracterizat prin aceea că** pentru recuperarea acestor surse, în sensul îndepărtării TCE până la valori sub limita admisa (10 µg/L, Legea 458/2002), este necesară aplicarea unui procedeu de tratare în trei etape: ultrasonicare - sorbție pe biomasa - dezinfecție ultrasonică;
2. Procedeu de tratare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** aplicarea ultrasonicii simple apei impurificate cu TCE < 4 mg/L conduce la îndepărtarea acesteia cu randament de 99%;
3. Procedeu de tratare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** utilizarea sorbție pe biomasa din alge Chlorella duce la îndepărtarea TCE din apa (< 150 µg/L, efluentul primei trepte de ultrasonicare) cu randament de 55%;
4. Procedeu de tratare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** aplicarea dezinfecției ultrasonice efluentului filtrat din etapa de biosorbție duce la încadrarea indicatorilor microbiologici în limitele admise pentru apa potabilă si la îndepartarea avansată a tricloretilenei până la **valori de concentrație sub limita admisa de legislația în vigoare.**

