



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2021 00707**

(22) Data de depozit: **24/11/2021**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2023 BOPI nr. **5/2023**

(71) Solicitant:
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI, ȘOS.PANDURI NR.90, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **FICAI DENISA, STR.PLEVNEI, NR.17, VILA 2, BRAGADIRU, IF, RO;**
• **DOLETE GEORGIANA, BD.BUCUREȘTI, NR.4, BL.5, SC.E, AP.11, PLOIEȘTI, PH, RO;**
• **CROITORU ALEXA-MARIA, STR.VILELOR, NR.4, COMUNA STOICĂNEȘTI, OT, RO;**

• **POPA MARCELA, STR.GEORGE VÂLSAN, NR.6, BL.65-65A, SC.2, ET.7, AP.99, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **BOANȚĂ LAURA-FLORENTINA, ALEEA RÂUL SADULUI, NR.8, BL.R22, SC.B, ET.3, AP.56, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **MIHAIESCU DAN EDUARD, STR. STOICA LUDESCU, NR.13, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **FICAI ANTON, STR.PLEVNEI, NR.17, VILA 2, BRAGADIRU, IF, RO;**
• **ANDRONESCU ECATERINA, CALEA PLEVNEI NR. 141B, BL. 4, ET. 1, AP. 1, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **CHIFIRIUC CARMEN, STR. COSTACHE STAMATE, NR.5, BL.A8, SC.1, ET.9, AP.37, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **TEHNOLOGIE DE TRATARE A APELOR UZATE DE LA NIVELUL STAȚIILOR DE EPURARE CU POTENȚIAL RIDICAT DE ANTIBIOTICE, PESTICIDE SAU ALTE SUBSTANȚE BIOLOGIC ACTIVE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o tehnologie de tratare a apelor uzate de la nivelul stațiilor de epurare cu potențial ridicat de antibiotice, pesticide sau alte substanțe biologice active. Tehnologia, conform invenției, constă în utilizarea de sisteme de adsorbantți pe bază de zeoliți naturali sau sintetici sau amestecuri mai complexe ce conțin suplimentar și componente cu rol absorbant precum cărbune activ, silice mezoporoasă, sau componente

active precum nanoparticule fotocatalitice TiO_2 sau ZnO , tehnologia cuprinzând suplimentar, în etapa finală de tratare, trecerea apei rezultate printr-un bazin încărcat cu sistemul adsorbant menționat și astfel adsorbirea antibioticelor, fără deversarea lor în natură.

Revendicări: 4

Figuri: 3

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).



Tehnologie de tratare a apelor uzate de la nivelul stațiilor de epurare cu potențial ridicat de antibiotice, pesticide sau alte substanțe biologic active

Denisa FICAI, Georgiana DOLETE, Alexa-Maria CROITORU, Marcela POPA,
Laura – Florentina BOANȚĂ, Dan Eduard MIHAIESCU, Anton FICAI, Ecaterina
ANDRONESCU, Mariana-Carmen CHIFIRIUC

Rezumat

Invenția constă în dezvoltarea unei tehnologii de tratare a apelor uzate din stațiile de epurare orășenești sau spitalicești, cu risc crescut de contaminare cu antibiotice, și implicit cu risc crescut de a genera gene de rezistență a microorganismelor la antibiotice. Invenția constă în utilizarea unor zeoliți naturali sau sintetici sau amestecuri mai complexe ce conțin suplimentar și componente cu rol absorbant precum cărbune activ, silice mezoporoasă sau componente active precum nanoparticule fotocatalitice: TiO_2 sau ZnO , destinate distrugerii antibioticelor adsorbite. Tehnologia propusă presupune ca în etapa finală de tratare, apa rezultată să fie suplimentar trecută printr-un bazin încărcat cu sistemul adsorbant anterior menționat, și astfel antibioticele să fie adsorbite fără a fi deversate în natură. În acest fel, microorganismele din emisar nu sunt expuse la antibiotice, la un nivel sub-terapeutic care să inducă dezvoltarea de rezistență. Dat fiind nivelul alarmant de rezistență a microorganismelor la antibiotice, această tehnologie se impune în special în cazul stațiilor de epurare ale fabricilor de antibiotice (și nu numai), a spitalelor (în special a celor infecționiste), a unor ferme zootehnice, etc.

Pulberile poroase propuse sunt încărcate cu nanoparticule de TiO_2 dopat sau nu, care să acționeze în lumina naturală sau UV și să inducă fotocataliza. Așa cum este reprezentat în Figura 1, procesul de fotocataliză duce la generarea de specii reactive de oxigen (în vecinătatea nanoparticulelor de TiO_2), care duc mai departe la degradarea continuă a antibioticelor adsorbite, datorită afinității mari ale acestora pe suprafața materialelor poroase. În aceste condiții, se poate asigura adsorbția antibioticelor și degradarea acestora fără a se acumula și, practic, acest echilibru se va menține pe perioade lungi fără a fi nevoie de regenerarea suportului fotocatalitic decât la intervale mari de timp.

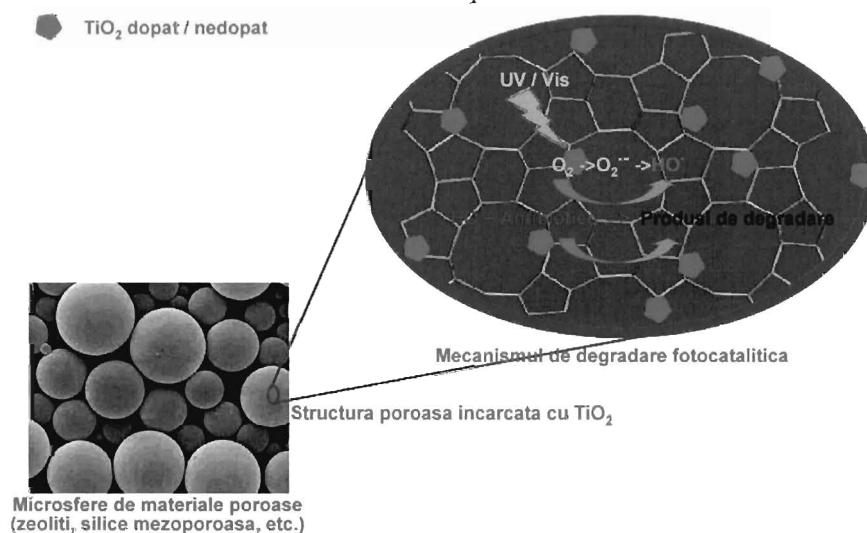


Figura 1. Schema generală privind mecanismul de acțiune al tehnologiei de tratare a apelor uzate

[Handwritten signature]

Domeniul tehnic în care poate fi folosită invenția

Infecțiile bacteriene sunt tot mai problematice în întreaga lume datorită rezistenței crescute a acestor microorganisme la antibiotice ceea ce face ca, în foarte multe cazuri tratamentul cu antibiotice să nu fie eficient, iar opinia publică și literatura de specialitate evidențiază tot mai mult această problemă.

Este cunoscut faptul că legislația impune ca apele provenite din anumite industrii să fie deversate în emisar numai după o prealabilă epurare conform ordinului 695/15.08.2006 publicat în MO. Conform acestui ordin, articolul 25 se impune îndepărtarea a minim 90% din încărcătura bacteriană și totodată se impune absența unor cantități semnificative de antibiotice precum și a unor substanțe chimice toxice în rețeaua de canalizare. Având la baza acestui act normativ, sectorul spitalicesc și mai ales cel care presupune existența unor secții de boli infecțioase și/sau în cazul laboratoarelor care lucrează cu produse patologice (conform art. 24, alineatul e al aceluiași ordin), pot beneficia de această invenție.

Parlamentul European este preocupat de rezistența la produse antimicrobiene iar raportul A8-0257/2018 vine cu recomandări extrem de dure în această privință. Întâi de toate se atrage atenția asupra rezistenței la antibiotice – se estimează că 50% din prescripțiile de antibiotice la oameni sunt ineficiente și 25% din consumul de antibiotice este incorect administrat. Este important de menționat faptul că administrarea antibioticelor în domeniul zootehnic vizează atât prevenirea bolilor cât și compensarea igienei deficitare elemente care contribuie la apariția bacteriilor rezistente cu risc de transmitere la om (litera E), respectiv (litera F) corelații între consumul de produse animaliere (de exemplu carne de pui) și transmiterea bacteriilor rezistente la om. În acest context Parlamentul european propune un set de măsuri printre care se precizează faptul că stațiile de epurare a apei contribuie în mod semnificativ la apariția de gene rezistente la antibiotice, ca urmare a reziduurilor de antibiotice de uz uman sau veterinar provenite din locuințe, spitale și industrie (în special creșterea animalelor).

În actualul context se întrevăd modificări considerabile de legislație care să vizeze atât controlul mult mai atent a prescrierilor și comercializării de antibiotice dar și o mai bună gestionare a deșeurilor ce conțin antibiotice și a reziduurilor aferente. Utilizarea acestor adsorbanti și procedeele suplimentare de distrugere a antibioticelor și reziduurilor generatoare de rezistență poate fi una din abordările de care societatea are nevoie în vederea reducerii rezistenței la agenți antimicrobieni a microorganismelor, în special a bacteriilor.

Descrierea stadiului actual al tehnicii

La nivelul Uniunii Europene există directive care impun utilizarea rațională a antibioticelor precum și a altor substanțe cu impact negativ asupra mediului, sau care pot să potențeze rezistența la agenți antimicrobieni, în special antibiotice. Cu toate acestea, statisticile

alarmante privind rezistența la antibiotice impun soluții suplimentare, dintre care îndepărtarea antibioticelor din alimente și mediu sunt deja raportate la nivel de laborator sau pilot în literatura de specialitate.

Absorbția antibioticelor pe materiale carbonice este intens studiată. Cererea de brevet CN110227416A solicită protecție asupra sistemelor complexe pe bază de material carbonic modificat cu fosfați de Fe-Zn, cu potențial în tratarea apelor și în special în îndepărtarea antibioticelor fluorochinolinice din ape. De asemenea, cărbunele activat în prezența de KOH poate fi utilizat cu randamente bune - CN102153162B. Conform cererii de brevet CN112108116A utilizarea unui material compozit pe bază de carbon poate fi eficientă în eliminarea simultană a pesticidelor și antibioticelor. În acest sens, materialul carbonic compozit este format din cărbune activ, polietilena – ca agent de liere și site moleculare co-dopate cu S și P ca aditiv.

Brevetul CN104959151B are la bază un fotocatalizator eficient de sulfură de Indiu cubică cu dimensiuni de cristalit de 22nm și o suprafață specifică de $\sim 95\text{m}^2/\text{g}$ activă la lumină vizibilă – inclusiv lumina zilei, la intensități de 10 – 200klx. Este de menționat că reacția de fotocataliză este eficientă și ușor dependentă de radiație. În cazul tetraciclinei, aceasta este practic îndepărtată după 40min (dacă concentrația inițială de tetraciclină este de 20mg/L, pH-ul este 7.0 iar conținutul de catalizator este de 2.5g/L) în timp ce pentru a atinge o degradare de $\sim 98\%$ a oxitetraciclinei este nevoie de un tratament de $\sim 3\text{h}$ (dacă concentrația de oxitetraciclină este de 30mg/L și conținutul de catalizator utilizat este 2.5g/L și pH=7.0).

Brevetul CN105170605B prezintă o tehnologie complexă de tratare a excrementelor de păsări prin fermentare microbiană cuplată cu degradare chimică, tehnologia fiind în special eficientă pentru degradarea tetraciclinei. Tehnologia propusă necesită câteva zile de tratament însă, în condițiile invenției gradul de degradare/eliminare a tetraciclinei din excrementele de păsări este relativ redus.

Brevetul CN108188165B prezintă o tehnologie eficientă, ieftină, rapidă și accesibilă de degradare a cloramfenicolului din soluri și argile fără apariția de produși secundari. Degradarea cloramfenicolului este asigurată de prezența ionilor Fe^{2+} și peroxisulfat.

Problema tehnică

Statisticile arată o problema crescândă în ce privește rezistența microorganismelor la antibiotice și de aici probleme majore de siguranță publică deoarece infecțiile bacteriene comune nu pot fi tratate eficient cu antibioticele clasice. Așa cum reiese și din raportul A8-0257/2018 al Comisiei pentru Mediu, Sănătate Publică și Siguranță Alimentară al Parlamentului European este nevoie atât de utilizarea rațională a antibioticelor cât și de identificarea de soluții de reducere a nivelului acestora în natură deoarece prezența acestora, precum și a altor substanțe chimice (pesticide, metale grele, etc) poate fi asociată cu generarea de microorganisme rezistente.

Prezența la nivel sub-terapeutic a antibioticelor (și nu numai), atât în ape cât și sedimente, împreună cu timpuri mari de expunere creează condițiile necesare și suficiente pentru apariția, respectiv selecția tulpinilor rezistente și stimulează transferul de gene de rezistență pe orizontală. Transferul genelor antimicrobiene și bacteriilor rezistente, de la animalele acvatice la cele terestre și în mediul uman și viceversa, poate avea efecte dăunătoare asupra sănătății atât a animalelor și omului, cât și a ecosistemului acvatic [1].

Dintre sursele majore de antibiotice sau reziduuri ale acestora, se numără: spitalele, în special cele cu secții de boli infecțioase unde se administrează cantități mari de antibiotice (reziduurile și antibioticele neadsorbite în organismele pacienților se vor regăsi în apele uzate); crescătoriile zootehnice datorită administrării de antibiotice pentru tratament (conform normelor în vigoare Parlamentul European a interzis stimularea creșterii animalelor prin utilizarea antibioticelor, primele acte normative fiind emise încă din 2006). Cu toate acestea, se estimează că aproximativ 50% din producția globală de antibiotice este încă utilizată în zootehnie și acvacultură.

Soluția tehnică

Conștientizarea necesității găsirii de soluții tehnice de raționalizare a consumului de antibiotice, dedublata de găsirea unor soluții eficiente de îndepărtare a acestora din mediu, în special din apele menajere, spitalicești sau industriale, constituie etape esențiale în implementarea unor soluții tehnice sustenabile pentru omenire.

Pornind de la tehnologiile de epurare existente, cererea de brevet propune o îmbunătățire a etapei terțiare de tratare și anume adsorbția antibioticelor și reziduurilor (precum și a altor substanțe cu potențial toxic) pe suporturi zeolitice, naturale, modificate sau nu adecvat, pentru a induce funcționalități noi sau îmbunătățite. Avantajul major provine din utilizarea zeoliților naturali, deoarece aceștia pot fi extrași la purități adecvate aplicației, măcinați pentru a asigura o viteză ridicată de adsorbție, suprafața specifică fiind de ordinul sutelor de m^2/g , la costuri accesibile. În cazul zeoliților naturali, randamentele de adsorbție sunt bune, însă compușii adsorbiți trebuie ulterior degradați prin metode fizico-chimice adecvate: tratamente termice ce implică arderea compușilor organici adsorbiți și regenerarea zeoliților: chimic - utilizând agenți oxidanți adecvați sau biologic - utilizând bacterii adaptate condițiilor de procesare. În cazul zeoliților naturali sau sintetici, modificarea cu nanoparticule fotocatalitice de tipul TiO_2 sau ZnO , preferabil dopate pentru a se intensifica activitatea fotocatalitică, constituie un avantaj tehnic semnificativ.



Avantajele invenției în raport cu stadiul tehnicii

În prezenta cerere de brevet de invenție se propune utilizarea unor zeoliți naturali cu o bună capacitate de adsorbție a antibioticelor (dar și a unor pesticide sau metale grele) datorită următoarelor avantaje:

- costuri relativ reduse (<70-80\$/t) corelate cu disponibilitatea unor cantități suficient de mari pentru aplicații industriale, aferente etapelor finale – terțiare de epurare, din stațiile de epurare municipale sau ale unor spitale cât și din cele ale fermelor zootehnice;
- suprafața specifică foarte mare și sistemul de pori sunt elemente esențiale în procesele de sorbție a antibioticelor și a reziduurilor acestora, asigurând o cinetică rapidă de adsorbție și o desorbție redusă;
- capabilitatea acestor materiale naturale de a fi modificate chimic pentru a asigura activitate fotocatalitică, respectiv distrugerea în timp, fără generarea de subproduse toxice a substanțelor adsorbite. În acest sens, un interes deosebit revine modificării acestora cu nanoparticule de anatas (TiO_2) și ZnO, dopate adecvat pentru a asigura activitatea fotocatalitică în domeniul radiației vizibile.
- capabilitatea de aplicare directă, fără procesări suplimentare, în cazul crescătoriilor piscicole de exemplu, cu mențiunea că în acest caz capacitatea de adsorbție a antibioticelor va scădea ca urmare a competiției cu adsorbția de compuși diverși din materiile fecale, acest efect putând fi compensat prin dozarea corespunzătoare;
- capabilitatea de regenerare facilă a acestor materiale, regenerarea putându-se realiza în condiții specifice, care să asigure distrugerea antibioticelor și a reziduurilor acestora (precum și a altor substanțe organice adsorbite precum pesticide, alte substanțe medicamentoase, etc.).

Descrierea detaliată a invenției:

Materialele micro- sau mezoporoase s-au dovedit a fi buni adsorbanți pentru o gamă largă de substanțe toxice, de la antibiotice la pesticide, metale grele, compuși policlorurați, etc. datorită suprafeței specifice mari, care poate ajunge până la $1000 - 1500 \text{g/cm}^3$. O clasă aparte de materiale poroase este reprezentată de zeoliți, alumino-silicați naturali sau sintetici cu pori de până la 2nm și suprafețe specifice foarte mari, respectiv cu o capacitate de adsorbție foarte bună. Materialele zeolitice vizate se încadrează în special în clasele clinoptilolitului, bentonitului, montmorillonitului, zeoliților P, X, Y, HSZ-385, ZSM-5, faujazitului, permutitului, etc.

Zeoliții naturali se vor condiționa înainte de utilizare prin măcinare urmărindu-se obținerea unor fracții granulometrice la nivel de sute de microni, preferabil (100 – 500um), pentru a se putea asigura o viteză de adsorbție adecvată. De asemenea, bazinul de adsorbție va

fi astfel construit încât să asigure o bună contactare între fluxul de apă și zeolit (figura 1). Periodic masa de adsorbant se va regenera și se va reutiliza într-un ciclu suplimentar. Regenerarea materialului adsorbant se poate face prin mai multe metode, regenerarea termică fiind una eficientă, care poate elimina și alte depuneri de natura organică, inclusiv provenind din degradarea algelor, urați, etc.

Un interes deosebit revine materialelor adsorbante active de tipul zeolit/TiO₂ sau zeolit/ZnO care pot asigura, pe lângă activitate adsorbantă și o activitate fotocatalitică, ce permite adsorbția continuă a substanțelor toxice (inclusiv a pesticidelor, antibioticelor, reziduurilor aferente, etc.) și degradarea acestora indusă de lumina naturală sau de radiația UV. Aceasta este utilizată cu rol dublu: pentru inducerea efectului de fotocataliză, respectiv pentru efectul antimicrobian, asigurându-se astfel o tratare eficientă a apelor menajere, spitalicești, zootehnice sau piscicole. Doparea TiO₂ și respectiv a ZnO este utilă deoarece și lumina naturală poate induce fotocataliza ceea ce înseamnă că activitatea fotocatalitică va fi mai pronunțată.

Exemplu de realizare 1 – Tehnologie de adsorbție pură

Vasul de adsorbție realizat conform Fig. 2 este încărcat cu zeolit natural sau sintetic, (precum clinoptilolit, bentonit, montmorillonit, zeolit P, X, Y, HSZ-385, ZSM-5, faujazit, permutit), asigurându-se un flux constant de fluid prin masa de adsorbant pentru o adsorbție eficientă a substanțelor de interes (metale grele, pesticide, antibiotice și reziduurile acestora) în substrat. Pentru o bună separare, zeolitul va fi adăugat sub formă de pulbere micrometrică, preferabil 100 – 500um. Conform studiului realizat de Rodriguez-Mozaz și colab. [2] în 7 țări Europene, conținutul cumulat de antibiotice poate atinge chiar și 3.5mg/L ceea ce face ca masa adsorbantă necesară recomandată să fie de minim 5kg zeolit / 1000L apă uzată tratată, urmând ca aceasta să fie adaptată în corelație cu cerințele tehnologice, pentru fiecare situație în parte. În aceste condiții trebuie asigurat un timp mediu de staționare a fluidului în vasul de adsorbție de minim 15 – 20 minute, acesta putând fi extins în funcție de cerințele tehnologice. Pentru o operare adecvată, se impune monitorizarea (preferabil cromatografică) a efluentului și regenerarea zeolitului la saturarea acestuia.

Exemplu de realizare 2 – Tehnologie de adsorbție și degradare simultană

În vederea îmbunătățirii performanțelor tehnologiei de eliminare a substanțelor nedorite, se va recurge la utilizarea unor zeoliți încărcăți cu nanoparticule de TiO₂ sau ZnO, dopate sau nu cu ioni metalici care să permită o activitate fotocatalitică preferabil la lumină naturală și totodată se poate considera modificarea vasului conform Fig. 3. pentru domeniul UV. În aceste condiții, ținând seama de procesul relativ rapid de adsorbție precum și de viteze de degradare de 80 – 90% /h raportate în literatură, spre exemplu [3], se pot estima îmbunătățiri considerabile față de Exemplul 1 și chiar operarea în flux continuu, fără necesitatea de a înlocui

periodic sistemul adsorbant, deoarece viteza de degradare este suficientă pentru a asigura eliminarea integrală a antibioticelor sau a altor compuși organici nedorți.



BIBLIOGRAFIE suplimentară

1. Santos, L. and F. Ramos, *Antimicrobial resistance in aquaculture: Current knowledge and alternatives to tackle the problem*. International Journal of Antimicrobial Agents, 2018. **52**(2): p. 135-143.
2. Rodriguez-Mozaz, S., et al., *Antibiotic residues in final effluents of European wastewater treatment plants and their impact on the aquatic environment*. Environment International, 2020. **140**.
3. Wang, Q., et al., *Kinetics and mechanism insights into the photodegradation of tetracycline hydrochloride and ofloxacin mixed antibiotics with the flower-like BiOCl/TiO₂ heterojunction*. Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, 2019. **378**: p. 114-124.

Revendicări

1. Tehnologie de tratare a apelor uzate având un conținut ridicat de antibiotice, reziduuri de antibiotice, pesticide, metale grele provenite din spitale, ferme zootehnice, etc. **caracterizată prin aceea că** utilizează sisteme de adsorbanți pe bază de zeoliți naturali, sintetici sau modificați;
2. Tehnologia de tratare a apelor uzate având un conținut ridicat de antibiotice, reziduuri de antibiotice, pesticide, metale grele provenite din spitale, ferme zootehnice, etc., **conform revendicării 1, caracterizată prin aceea că** utilizează vase de adsorbție care să asigure o contactare eficientă a substanțelor de interes și pulberea micrometrică de masa absorbantă (Fig 2 și 3), între 100-500um;
3. Tehnologia de tratare a apelor uzate având un conținut ridicat de antibiotice, reziduuri de antibiotice, pesticide, metale grele provenite din spitale, ferme zootehnice, etc. **conform revendicării 1, caracterizată prin aceea că** utilizează zeoliți încărcăți cu nanoparticule de TiO_2 sau ZnO , dopate sau nu cu ioni metalici, fotoactive capabile să degradeze încărcătura de substanțe bioactive din apele uzate în prezența luminii naturale sau a radiației UV-Vis.
4. Tehnologia de tratare a apelor uzate **conform revendicării 1, caracterizată prin aceea că** poate opera în regim continuu deoarece substanțele biologic active adsorbite sunt degradate continuu.



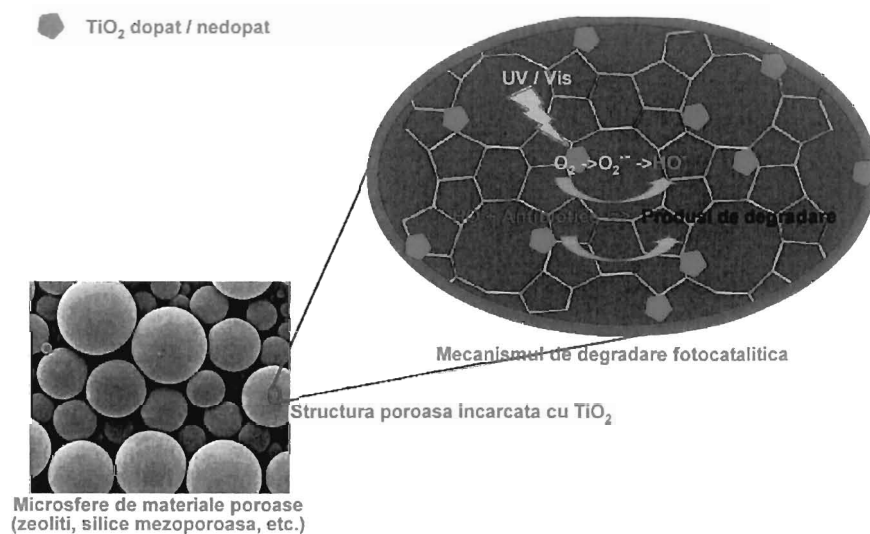


Figura 1. Schema generală privind mecanismul de acțiune al tehnologiei de tratare a apelor uzate

Desene

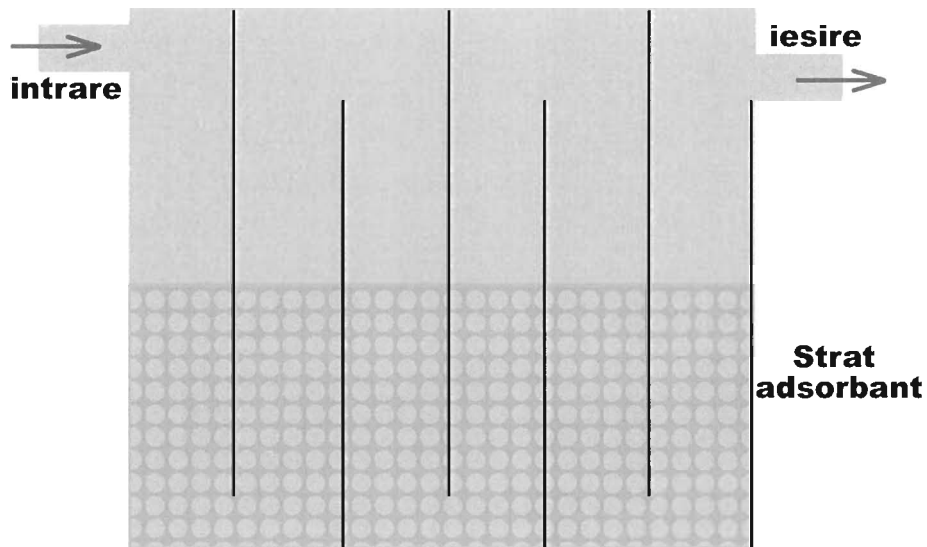


Figura 2. Vas de adsorbție a antibioticelor, reziduurilor și a altor agenți toxici

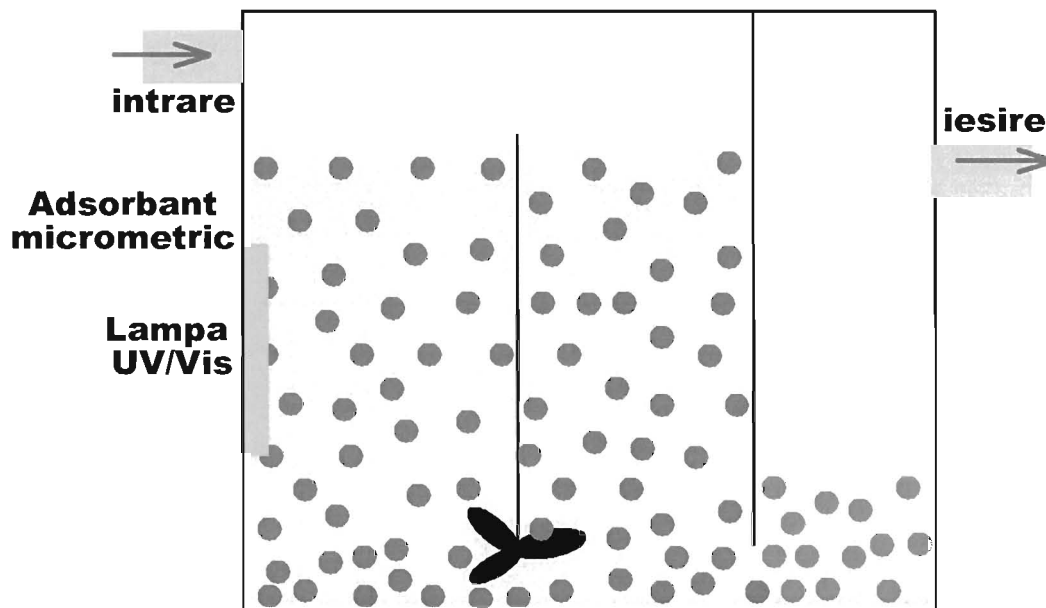


Figura 3. Vas de adsorbție cu agitare și degradare simultană a antibioticelor, reziduurilor și a altor agenți toxici