



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2022 00123**

(22) Data de depozit: **15/03/2022**

(41) Data publicării cererii:
29/09/2023 BOPI nr. **9/2023**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **BRAZDIȘ ROXANA-IOANA,
STR.SG.CONSTANTIN APOSTOL, NR.16,
BL.C2, AP.512, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO;**

• **FIERĂSCU RADU CLAUDIU,
STR. DUNĂRII, BL. D4, ET. 4, AP. 18,
ROȘIORI DE VEDE, TR, RO;**
• **BAROI ANDA- MARIA, BD.1 DECEMBRIE
1918, NR.38, BL.A140, SC.A, AP.13,
MANGALIA, CT, RO;**
• **FIERĂSCU IRINA, STR.ION MANOLESCU,
NR.2, BL.129, SC.B, ET.1, AP.49,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **FISTOS TOMA, STR. SPICULUI, NR.31,
ONEȘTI, BC, RO**

(54) **PROCEDEU ȘI MATERIAL ADSORBANT
PENTRU ADSORBȚIA POLUANȚILOR ORGANICI
DIN SOLUȚII APOASE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material adsorbant utilizat pentru reducerea nivelului poluanților organici din soluții apoase la temperatură ambiantă și presiune atmosferică, și la un procedeu de obținere a acestuia. Materialul adsorbant conform invenției este compus dintr-un material de tip apatitic, în care Ca este parțial dizlocuit cu Ba, prezentând un raport Ca : Ba = 9: 1...1: 9, cu dimensiunea cristalelor < 25 nm, prezentându-se sub formă de pulbere și având suprafața specifică cuprinsă între 35...55 m²/g, materialul adsorbant utilizat pentru adsorbția ibuprofenului având o cantitate de poluant adsorbit/gram de adsorbant de peste 255 mg/g pentru utilizarea unei concentrații de adsorbant de 5 g/L, iar pentru adsorbția fenolului prezentând o cantitate de poluant adsorbită/gram de adsorbant de peste 300 mg/g pentru utilizarea unei concentrații de adsorbant de 10 g/L. Procedeu de obținere conform invenției se realizează la pH și temperatură controlată în două etape:

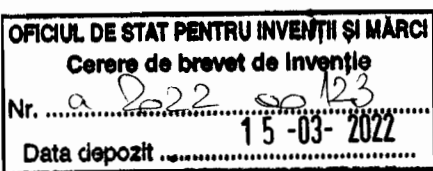
a) în prima etapă se obține materialul apatitic primar astfel: în 600 ml de apă demineralizată conținând 31...60 g soluție amestec de Ca(NO₃)₂·4H₂O și BaCl₂·6H₂O aflate în raport Ca: Ba = 9: 1...1: 9 și 200...500 ml NH₄OH 25%, se adaugă o soluție de (NH₄)₂HPO₄, 30...50 g în 600 ml apă, sub agitare mecanică la o temperatură cuprinsă între 65...90°C, la pH constant, după 3...8 ore de reacție precipitatul se separă prin filtrare, se spală și se esorează, adăugându-se peste acesta 50...250 ml etanol, iar gelul obținut se usucă în etuvă și

b) în a doua etapă materialul obținut se calcinează la o temperatură de 250...600°C timp de 1...5 ore, se mojarază în mojar de agat și se sitează pe o sită cu ochiuri de 20 μm, până la obținerea unor dimensiuni de particulă < 20 μm.

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 ȘI MATERIAL ADSORBANT PENTRU ADSORBȚIA POLUANȚILOR ORGANICI DIN SOLUȚII APOASE

Prezenta invenție se referă la un material adsorbant și la un procedeu de obținere a acestuia, utilizat pentru reducerea nivelului poluanților organici din soluții apoase, la temperatură ambiantă și presiune atmosferică.

Există o gamă largă de tehnici de purificare care pot fi utilizate pentru a îndepărta microparticulele solide, microorganismele și materialele anorganice și organice dizolvate. Alegerea metodei depinde de calitatea apei care este tratată, de costul procesului de tratare și de standardele de calitate impuse pentru apele tratate. Un interes deosebit în tratarea apei îl reprezintă contaminanții organici, fie proveniți din procese industriale, fie rezultat al utilizării directe (în cazul poluanților aparținând categoriei *produselor farmaceutice și de îngrijire personală*). Deoarece mulți contaminanți organici sunt toxici sau cel puțin indică un potențial pericol toxic, aceștia trebuie îndepărtați cât mai complet posibil din apa supusă tratării.

Deversarea de compuși organici în sol și în apele de suprafață poate duce la contaminarea surselor de apă de suprafață și subterană, ceea ce conduce la potențial impact asupra sănătății publice. Tratarea și remedierea acestor ape uzate poate fi costisitoare, necesită timp considerabil și, în multe cazuri, sunt procesele incomplete sau cu o rată limitată de succes.

Există multe tehnici, metode și materiale diferite utilizate în astfel de procese (fizice și chimice), fiecare prezentând o serie de dezavantaje:

- Aglomerarea este utilizată pe scară largă pentru purificarea unor surse de apă, cum ar fi apele uzate industriale sau apa potabilă. În cadrul acestui proces, compușii dizolvați și/sau particulele coloidale sunt îndepărtate din soluție sub formă de aglomerate sau fulgi. Agregatul poate pluti apoi în partea superioară a lichidului, se poate depune în partea de jos a lichidului sau poate fi ușor filtrat din lichid.

- Flocularea poate fi utilizată în procesele de tratare a apei pentru a îmbunătăți sedimentarea sau filtrarea particulelor mici. Mulți floculanți sunt cationi polivalenți, cum ar fi aluminiul, fierul, calciul sau magneziul. Un coagulant utilizat în mod obișnuit este sulfatul de aluminiu, care reacționează cu apa pentru a forma un aglomerat de hidroxid de aluminiu. Coagularea cu compusul de aluminiu poate lăsa reziduuri de aluminiu și poate fi toxic pentru oameni la concentrații mari; clorura de fier (III) este un alt coagulant comun, care acționează într-un interval mai larg de pH decât sulfatul de aluminiu, care este inefficient pentru multe surse. Coagularea cu compuși de fier lasă de obicei reziduuri de fier în apa tratată, poate afecta



Adom

proprietățile organoleptice ale apei și poate provoca pete maronii. În plus, clorura ferică (III) prezintă un pericol pesticid în sistemele de tratare a apei.

- Oxidarea chimică, folosind metode tradiționale de oxidare sau procese avansate de oxidare (AOP), este o abordare de remediere folosită pentru a trata contaminanții organici cu substanțe chimice oxidante puternice în scopul mineralizării complete sau transformării acestor contaminanți organici. la dioxid de carbon și apă. De exemplu, utilizarea peroxidului de hidrogen, și în special a peroxidului de hidrogen activat de metal a fost folosită anterior în aplicarea AOP pentru a produce radicali hidroxil care sunt oxidanți relativ puternici. Metalele și metalele chelate au fost, de asemenea, utilizate pentru a cataliza formarea unor astfel de radicali hidroxil, care sunt capabili să distrugă o gamă largă de contaminanți. Aceste tipuri de procese de oxidare au fost utilizate anterior, atât în sistemele de remediere, cât și în sistemele de tratare a apelor uzate, dar au dezavantajul producerii de compuși nemiscibili cu apa și uneori tratarea și remedierea apelor încărcate cu compuși toxici este parțială.

Dezvoltarea de noi materiale cu porozități și afinități ridicate la micro-poluantii organici au condus către materialele apatitice ce sunt considerate unele dintre cele mai promițătoare materiale pentru obținerea unor tehnologii ecologice eficiente.

Brevetul KR101494926B1 se referă la o metodă de reducere a cantității de contaminanți organici din apă, în care carbonatul de calciu natural care reacționează la suprafață și grupul constând din talc, carbonat de calciu hidrat, bentonită hidrofobă, caolinit hidrofobizat și adsorbantul hidrofob selectat este pus în contact cu apă de purificat și carbonatul de calciu natural reacționat la suprafață este un produs de reacție al carbonatului de calciu natural cu un acid și dioxid de carbon.

Brevetul RO127639A2 se referă la un compozit pe bază de compuși tip hidrotalcit și tuf vulcanic, și la un procedeu de obținere a acestuia, utilizat la epurarea apelor uzate. Compozitul conform invenției cuprinde o matrice de tuf vulcanic conținând minimum 20% clinoptilolit, și o fază de tip hidrotalcit în concentrație de 1...90% raportat la masa matricei.

Brevetul RO133147A2 se referă la un procedeu de obținere a unui adsorbant pe bază de silice mezoporoasă funcționalizată, pentru adsorbția ionilor de Pb din ape reziduale. Procedeu conform invenției constă în metoda sol-gel de autoasamblare indusă prin evaporare (EISA) a silicei mezoporoase cu grupări amino care condensează cu 2-hidroxi-3-metoxibenzaldehida.

Brevetul US9745212B2 se referă la un procedeu de purificare a apei, în care un carbonat de calciu natural care reacționează la suprafață este adus în contact cu apa de purificat, carbonatul de calciu natural care reacționează la suprafață fiind produsul de reacție al unui



Adon

carbonat de calciu natural cu un acid și dioxid de carbon, care se formează in situ prin tratarea cu acid și/sau este furnizat extern.

Brevetul JP5390411B2 se referă la metoda pentru îndepărtarea disruptorilor endocrini din ape, utilizând carbonat de calciu cu reacție la suprafață, singur sau în combinații cu cărbune activat.

Brevetul CN102527331B se refera la un material adsorbant din material compozit zeolitic modificat cu hidroxiapatită. O metodă de preparare a adsorbantului cuprinde următoarele etape de: sintetizarea hidroxiapatitei într-un sistem zeolitic în stare de suspensie, obținerea unui material compozit hidroxiapatita-zeolit, apoi adoptarea unui surfactant cationic pentru a modifica materialul compozit hidroxiapatita-zeolit, prepararea materialului hidroxiapatită- zeolit, folosind materialul compozit zeolit modificat cu hidroxiapatită preparat ca adsorbant pentru purificarea calității apei și tratarea poluanților organici și a metalelor grele din apă.

Pentru a respecta concepția de a dezvolta și utiliza materiale cu capacitate de depoluare în condiții asemănătoare celor din mediul real, ieftine și ușor de sintetizat, **scopul** acestei invenții îl reprezintă obținerea unui adsorbant eficient pentru micro-poluanți organici (proveniți din procese industriale sau din utilizarea produselor farmaceutice) din soluții apoase, la temperatură ambiantă, presiune atmosferică și valori neutre ale pH-ului.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unui tip de adsorbant destinat îndepărtării unor micro-poluanti organici (proveniți din procese industriale sau din utilizarea produselor farmaceutice) din soluții apoase, la temperatură ambiantă, presiune atmosferică și valori neutre ale pH-ului.

Adsorbantul realizat conform invenției înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că se prezintă sub forma de pulbere, având suprafața specifică între 35..55 m²/g, dimensiunea cristallitelor sub 25 nm și metoda de obținere a acestuia consta în doua etape. În prima etapă, în 600 ml apă demineralizată conținând 31..60 grame soluție amestec Ca(NO₃)₂•4H₂O și BaCl₂•6H₂O aflate în raport Ca :Ba = 9 :1..1 :9 și 200..500 ml NH₄OH (25%), se adaugă o soluție de (NH₄)₂HPO₄ (35..50 grame în 600 ml apă), sub agitare mecanică și la temperatura de 65..90°C, la pH constant. După 3..8 ore de reacție, precipitatul se separă prin filtrare, se spală cu apa demineralizată și se esorează. Peste materialul obținut se adaugă 50..250 ml etanol, iar gelul astfel obținut se usucă la etuva de vid, pentru 24..48 ore. În cea de-a doua etapă, materialul obținut conform pașilor descriși anterior se calcinează, la temperatura de 250..600°C, timp de calcinare 1..5 ore. După calcinare, materialul se mojarază în mojar de agat până la obținerea de dimensiuni de particulă de sub 20 μm (determinată prin sitare pe o sită cu ochiuri de 20 μm).



Soluția propusă, conform invenției, **înlătură dezavantajele** menționate mai sus prin aceea că este un material cu capacitate crescută de depoluare a micro-poluantilor de natură organică, ieftin, utilizează compuși a căror sinteză este rapidă, economică, și fără acțiune negativă asupra mediului și sănătății umane.

Invenția prezintă următoarele **avantaje** din punctul de vedere al adsorbantului utilizat:

- este stabil și permite adsorbția micropoluantilor organici în condiții asemănătoare celor reale (temperatura ambiantă, presiune atmosferică și pH neutru);
- este reproductibil din punctul de vedere al proprietăților fizico-structurale;
- se obține prin procedee cunoscute, fără a necesita costuri ridicate de producție;
- nu prezintă poluare secundară (nămol, cenușă etc)
- poate fi utilizat și în cadrul unor poluări accidentale, cu concentrații ridicate de poluant.

Se dau în continuare trei exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1

Adsorbantul conform invenției a fost obținut sub forma de pulbere, prin sinteza în două etape. În prima etapă, într-un balon cu fund rotund cu trei gaturi conținând 600 mL soluție amestec $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ și $\text{BaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aflate în raport $\text{Ca} : \text{Ba} = 4 : 6$, adusă la temperatura de 80°C se adaugă o soluție de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (40 grame în 600 ml apă demineralizată), sub agitare mecanică și cu menținerea temperaturii la $80 \pm 2^\circ\text{C}$. pH-ul mediului de reacție se pastrează la 10 ± 0.2 prin adăugarea de NH_4OH . După șase ore de reacție, precipitatul se separă prin filtrare, se spală cu 5000 ml apă demineralizată și se esorează. Peste materialul astfel obținut se adaugă 150 ml etanol, iar gelul astfel obținut se usucă la etuva de vid, pentru 48 ore.

În cea de-a doua etapă, materialul obținut după sitare (30 grame) se calcinează la temperatura de 300°C , timp de calcinare 3 ore. După obținerea materialului uscat și calcinat, acesta se mojară în mojar de agat până la obținerea dimensiunii de particula de sub $20 \mu\text{m}$ (determinată prin sitare pe o sită cu ochiuri de $20 \mu\text{m}$).

Se obține un material adsorbant cu o suprafață specifică de $43 \text{ m}^2/\text{g}$, având dimensiunea cristalelor de 12 nm. Prin modificarea condițiilor de lucru (inclusiv a raportului inițial $\text{Ca}:\text{Ba}$, temperatura și timp de calcinare), se pot obține variații ale dimensiunilor cristalelor și ale proprietăților structurale.

Exemplul 2

Într-un sistem discontinuu, conținând un volum de 10 mL apă de tratat, se dizolvă o cantitate de ibuprofen, corespunzătoare unei concentrații de 100 mg/L și se adaugă diferite



cantitati de adsorbant, preparat conform exemplului 1 (prezentate in Tabelul nr. 1). Adsorbția are loc la 25°C, timp de 24 ore, sub agitare mecanică, la pH neutru.

Tabel 1

Nr. Crt.	Cantitate de adsorbant (g)	q_e (mg/g)
1	0.05	255.91
2	0.1	188.96
3	0.2	120.42

Conform Tabelului 1, se constată o cantitate de poluant adsorbită/gram de adsorbant (q_e) de peste 255 mg/g pentru utilizarea unei concentrații de adsorbant de 5 g/L pentru adsorbția ibuprofenului, în condițiile de lucru prezentate.

Exemplul 3

Intr-un sistem discontinuu, continuând continuând un volum de 10 mL apă de tratat, se dizolvă o cantitate de fenol, corespunzătoare unei concentrații de 100 mg/L și se adaugă diferite cantități de adsorbant, preparat conform exemplului 1 (prezentate în Tabelul nr. 2). Adsorbția are loc la 25°C, timp de 15 ore, sub agitare mecanică, la pH neutru.

Tabel 2

Nr. Crt.	Cantitate de adsorbant (g)	q_e (mg/g)
1	0.05	228.78
2	0.1	308.65
3	0.2	110.29

Conform Tabelului 2, se constată o cantitate de poluant adsorbită/gram de adsorbant (q_e) de peste 300 mg/g pentru utilizarea unei concentrații de adsorbant de 10 g/L pentru adsorbția fenolului în condițiile de lucru prezentate.



Revendicări

1. Adsorbant pentru tratarea apelor cu continut de micro-poluanti organici, **caracterizat prin aceea că** este compus dintr-un material de tip apatitic, in care calciul este partial dizlocuit cu bariu, prezentând un raport Ca:Ba = 9:1..1:9, avand dimensiunea cristalitelor sub 25 nm, prezentandu-se sub forma de pulbere si avand suprafata specifica 35..55 m²/g.
2. Adsorbant conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea că** prezinta o cantitate de poluant adsorbita/gram de adsorbant (q_e) de peste 255 mg/g pentru utilizarea unei concentratii de adsorbant de 5 g/L, pentru adsorbția ibuprofenului.
3. Adsorbant conform revendicarilor 1 si 2, **caracterizat prin aceea că** prezinta o cantitate de poluant adsorbita/gram de adsorbant (q_e) de peste 300 mg/g pentru utilizarea unei concentratii de adsorbant de 10 g/L, pentru adsorbția fenolului.
4. Procedeu de obtinere a adsorbantului pe baza de material apatitic cu proprietati adsorbante pentru indepartarea micro-poluantilor de natura organica, **caracterizată prin aceea că** se realizează in doua etape, la pH si temperatură controlata, in prima etapă obtinandu-se materialul apatitic primar, iar in cea de-a doua etapă realizandu-se calcinarea acestuia, pentru obtinerea fazei active.

