



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00162

(22) Data de depozit: 30/03/2022

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

(71) Solicitant:

- UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI,
ȘOS.PANDURI, NR.90-92, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;
- INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- ICPE BISTRIȚA S.A., STR. PARCULUI
NR. 7, BISTRIȚA, BN, RO

(72) Inventatori:

- AVRAMESCU SORIN MARIUS,
STR. NICOLAE FILIMON NR. 30, BL. 17,
AP. 17, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- BRADU CORINA, STR.MĂCELARI NR.19,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;

- OLARU ELENA ALINA, STR. BREZOIANU
ION, NR. 47-49, SC. C, AP.64, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
- NICA ANGEL- VASILE,
BD.22 DECEMBRIE, BL.L1, SC.C, ET.3,
AP.47, TÂRGU-NEAMȚ, NT, RO;
- FIERĂSCU IRINA, STR.ION MANOLESCU,
NR.2, BL.129, SC.B, ET.1, AP.49,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- 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;
- FISTOȘ TOMA, STR.SPICULUI, NR.31,
ONEȘTI, BC, RO;
- ULINICI SORIN CLAUDIU,
STR. ÎMPĂRATUL TRAIAN NR. 46A, SC. B,
ET. 2, AP. 15, BISTRIȚA, BN, RO

(54) **PROCEDEU ȘI MATERIAL OBTINUT PRIN METODE
ECOLOGICE PENTRU OXIDAREA CATALITICĂ A UNOR
POLUANȚI ORGANICI**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material cu proprietăți catalitice și la un procedeu de obținere a acestuia prin metode ecologice, materialul fiind utilizat pentru oxidarea catalitică a poluanților de natură organică din soluții apoase, la temperatură ambiantă și presiune atmosferică în sistem semicontinuu. Materialul conform invenției este compus dintr-un film subțire conținând nanoparticule de oxid de Ni cu dimensiunea particulelor cuprinsă între 4...28 nm, nanoparticulele de oxid de Ni fiind fitosintetizate folosind un extract alcoolic sau hidroalcoolic obținut din frunze de *Junglans regia L.*, prin extracția asistată de microunde la o temperatură cuprinsă între 80...110°C, timpul de extracție fiind de 1...2 ore, cu raportul material vegetal: solvent cuprins între 1: 5...1: 20 și azotat de Ni hexahidrat având concentrația

cuprinsă între 2×10^{-3} M și 1,5 M, în rapoarte variabile extract: soluție cuprinse între 4: 1 și 1: 4, materialul catalitic prezentând o eficiență la oxidarea catalitică a poluanților organici, într-un sistem semicontinuu, la temperatură ambiantă și valori neutre ale pH - ului, de 99% . Procedeu de obținere conform invenției se realizează în două etape: în prima etapă se obțin nanoparticule de oxid de Ni fitosintetizate, iar în a doua etapă se realizează depunerea acestora pe plăcuțe de sticlă, prin procedeu de depunere prin imersie, urmată de calcinarea acestora în cuptor timp de 2...4 ore la o temperatură cuprinsă între 400...580°C.

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).



6

| | |
|--|---------------|
| OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI | |
| Cerere de brevet de invenție | |
| Nr. | a 2022 de 162 |
| Data depozit | 30-03-2022 |

PROCEDEU ȘI MATERIAL OBTINUT PRIN METODE ECOLOGICE PENTRU OXIDAREA CATALITICA A UNOR POLUANTI ORGANICI

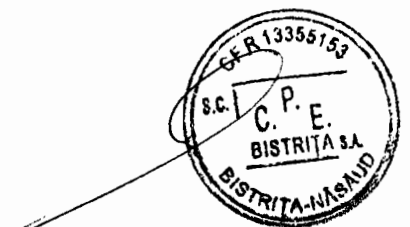
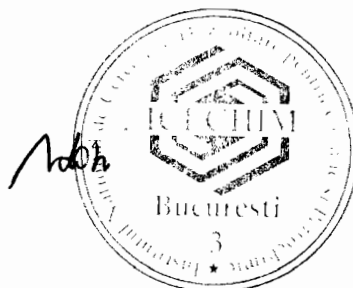
Prezenta invenție se referă la un material cu proprietăți catalitice și la un procedeu de obținere a acestuia prin metode ecologice, utilizat pentru oxidarea catalitică a poluanților de natură organică din soluții apoase, la temperatură ambiantă și presiune atmosferică în sistem semicontinuu.

Apa curată (nepoluată) este vitală pentru sănătatea, comunitățile și economia mondială. Avem nevoie de apă curată în amonte pentru a avea comunități sănătoase în aval. Contaminarea lacurilor naturale, râurilor, rezervoarelor și apelor oceanice poate fi clasificată după natura contaminanților în poluări cu substanțe chimice organice, substanțe chimice anorganice, microorganisme etc. Cauzată de creșterea rapidă a populației și dezvoltarea industriei, utilizarea pe scară largă a diverselor substanțe chimice este în creștere. Prezența poluanților dăunează organismelor vii și ecosistemelor, precum și sănătății umane prin bioacumulare. De asemenea, contaminarea apei și a solului poate împiedica creșterea produselor agricole și contaminanții se pot acumula în aceste produse. Odată cu progresul tehnologiei și creșterea industrială rapidă, resursele de apă dulce din întreaga lume sunt amenințate.

Printre diferiții contaminanți de natură organică, compușii fenolici și polifenolici au o largă răspândire în mediu, inclusiv în apele uzate și apele naturale. Compușii fenolici sunt printre substanțele chimice care prezintă o importanță deosebită, din cauza tendinței acestora de persista în mediu pentru o perioadă îndelungată de timp și a efectelor toxice asociate prezenței lor. De fapt, ele sunt introduse în mediu într-o varietate de moduri, cum ar fi deșeurile din producția de hârtie, agricultură, farmaceutica, industria petrochimică, prelucrarea cărbunelui sau ca deșeuri municipale.

Evacuarea în mediu a acestor compuși fără tratament poate duce la riscuri grave pentru sănătatea oamenilor, animalelor și sistemelor acvatice.

Majoritatea stațiilor de epurare a apelor uzate pot produce în timpul epurării și mai mulți compuși toxici, utilizând metodele și materialele clasice de depoluare (tratament chimic sau bacteriologic). În prezent, reacțiile foarte selective și rapide, cum ar fi procesele avansate de oxidare (AOP) sau adsorbantii, cum ar fi cărbunele activat, sunt văzute ca modalități eficiente de a elimina aceste tipuri de micropoluanti. AOP-urile folosesc combinații de oxidanți reactivi,



inclusiv ozonizarea, fotocataliza și oxidarea cu ultrasunete și sunt caracterizate prin generarea de specii extrem de reactive, cum ar fi radicalii hidroxil, care pot degrada moleculele recalcitrante în posibili compuși intermediari biodegradabili sau le pot mineraliza complet în CO_2 , H_2O și ioni anorganici. Alte metode recente includ schimbul ionic, filtrarea prin membrane, oxidarea Fenton, oxidarea electrochimică, etc. Tehnologiile cu membrană sunt adesea utilizate într-o combinație de procese fizice, chimice și biologice pentru a îmbunătăți eficiența îndepărtării contaminanților.

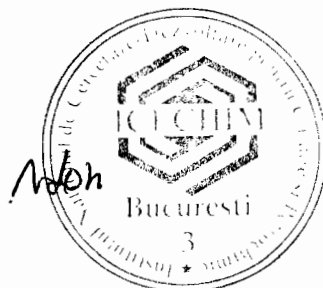
Tratarea și remedierea acestor ape încărcate cu poluanți organici poate conduce la formarea multor subproduse potențial toxice, iar procesele de depoluare clasice se caracterizează printr-o amprentă ecologică mare datorită consumului ridicat de energie. Astfel, utilizarea filmelor subțiri obținute prin metode ecologice poate fi considerată o alternativă viabilă pentru îndepărtarea contaminanților de natură organică.

Brevetul CN107442077 își propune să ofere o metodă de preparare a unui material compozit cu o eficiență ridicată de degradare a poluanților organici, iar filmul subțire de dioxid de titan atașat materialului compozit este uniform și nu este predispus să cadă. Materialul compozit polimerizat cu dioxid de titan și chitosan preparat, are o performanță excelentă de oxidare catalitică, poate trata eficient compușii organici și o parte a materiei anorganice din apă și are funcții antifouling, de sterilizare și dezodorizare destul de puternice, iar materialul compozit este economic și protejează mediul.

Brevetul CN105344342A propune un material compozit format din cărbune activ poros natural ca purtător și un nanofilm de material activ fotocatalizator cu o grosime specifică preparat printr-o tehnologie de depunere a stratului atomic; Materialul propus poate degrada în mod eficient poluanții organici adsorbiți pentru a obține reciclarea fără saturație de adsorbție. Materialul furnizat folosește carbon activ natural poros ca purtător, este netoxic și inofensiv și are o rezistență mecanică ridicată și o rezistență excelentă la intemperii.

Brevetul US20080128665A1 se referă la obținerea peliculelor subțiri de nanoparticule. Materialul propus include un substrat și filmul subțire de cuprinzând nanoparticule având o dimensiune medie de la 5 nm la 50 nm, cel puțin o substanță chimică electroactivă și cel puțin un material liant organic. Substanța chimică electroactivă se leagă de suprafața nanoparticulelor. De asemenea, sunt descrise dispersii și compoziții de acoperire.

Brevetul US8216961B2 se refera la obținerea nanoparticulelor miez-înveliș cu activitate catalitică având un miez format din oxizi metalici și înveliș de silice mezoporoasă și o metodă de fabricare a nanoparticulelor miez-înveliș.



Brevetul WO2014006409A1 se refera la o metodă de producere a unui catalizator cuprinzând etapele de: (a) aplicare pe un șablon (cum ar fi un bio-șablon) a unui alcoxid de metal sau a unei halogenuri de metal; (b) reacția alcoxidului sau halogenurii metalice pentru a forma un catalizator de oxid de metal; și, opțional, (c) îndepărtarea șablonului din catalizatorul de oxid de metal din etapa (b). Oxidul metalic biomimetic rezultat are proprietăți catalitice excelente (în special fotocatalitice).

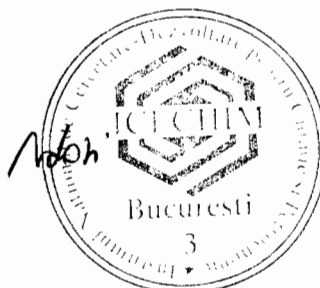
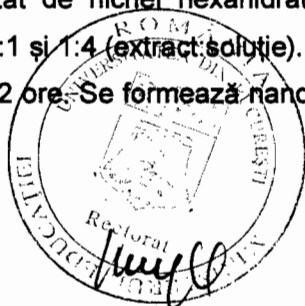
Brevetul US20150314269A1 se refera la un nanocompozit metalic autoregenerabil format dintr-o distribuție bimodală de nanoparticule de metal (NP) cu un oxid de metal înconjurător introdus ca un nou tip de catalizator plasmonic printr-o metodă fizică. De asemenea, sunt dezvoltate metode de formare a unor astfel de nanocompozite. Catalizatorul fără suport prezintă specii abundente de oxigen adsorbit la suprafață, împreună cu rezonanță plasmonică de suprafață localizată excelentă și fotoluminescență apreciabilă.

Pentru a respecta concepția de a dezvolta și utiliza materiale ecologice cu capacitate de depoluare în condiții asemănătoare celor din mediul real, ieftine și ușor de sintetizat, scopul acestei invenții îl reprezintă obținerea de materiale cu eficiență ridicată în oxidarea catalitică a unor poluanți de natură organică, printr-un procedeu bazat pe metodele chimiei verzi, utilizând resurse vegetale comune.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în dezvoltarea unui procedeu și material destinat oxidării catalitice a unor poluanți de natură organică, bazat pe oxizi metalici fitosintetizați (utilizând extracte naturale).

Nanoparticulele de oxid metalic (oxid de nichel) sunt fitosintetizate cu ajutorul extractului alcoolic obținut din frunze de *Juglans regia* L., 1753 (nuc), arbore cu o largă răspândire în România, cu numeroase utilizări cunoscute.

Pentru obținerea extractului alcoolic de *Juglans regia* L., 1753, materialul vegetal (frunze, colectate după perioada de înflorire) se usucă până la masă constantă, se macină până la dimensiuni sub 150 μm , apoi se extrage prin folosirea etanolului (puritate >96%), metanolului (puritate >99%) sau a unui amestec alcool:apă (în rapoarte variabile între 9:1 și 1:9), cu ajutorul unui extractor cu microunde, la o temperatură între 80-110°C, pentru o perioadă de timp variabilă între 1-2 ore, putere variabilă a microundelor, utilizând un raport material vegetal:solvent între 1:5 și 1:20. Extractul se filtrează pentru îndepărtarea materialului vegetal. Fitosinteza nanoparticulelor metalice se realizează prin amestecul extractului obținut cu o soluție de azotat de nichel hexahidrat, (concentrație între 2×10^{-3} M și 1,5 M) în rapoarte variabile între 4:1 și 1:4 (extract:soluție). Amestecul se păstrează la lumină pentru o perioadă de timp între 0,5-12 ore. Se formează nanoparticule metalice cu dimensiuni între 4-28 nm aflate în



dispersie în extractul utilizat. În a doua etapă a dezvoltării materialului catalitic se realizează depunerea în strat subțire a oxizilor metalici fitosintetizați pe plăcuțe de sticlă. Pentru depunere, se utilizează plăcuțe de sticlă cu dimensiuni 26x76 mm și un aparat pentru depunere prin imersie de tip PTL - SC - 6 – LD și un volum de soluție conținând nanoparticule fitosintetizate de 40..80 ml. Plăcuțele sunt fixate în suportii aparatului care sunt fixați de brațele culisante care se mișcă pe verticala. Se utilizează timpi de imersie de 2..5 min, viteză de imersie 1..3 mm/s, număr de imersii 10..30. Plăcuțele conținând filmele subțiri astfel obținute se calcinează în cuptor timp de 2..4 ore la temperatura de 400..580°C.

Eficiența filmelor subțiri se evaluează într-un reactor cilindric cu manta semi-continuu cu o capacitate de 250 ml echipat cu o sursă de lumină UV 254 nm protejată de un tub de cuarț. Ozonul se obține din aer uscat folosind un generator de ozon iar concentrația de ozon în fază gazoasă este determinată cu un analizor de ozon. Fluxul de gaz a fost furnizat printr-o intrare de gaz în soluția de reacție în timp ce se agită simultan la 800..1500 rpm, temperatura fiind menținută la 20 °C folosind un termostat și a fost măsurat pH-ul soluției printr-un electrod introdus direct în soluție și menținut la 7 prin adăugarea de HCl sau NaOH prin orificiile de admisie a lichidului. Pentru reacție se folosesc 2..6 plăcuțe de sticlă având depuse filme subțiri. Reactorul este umplut cu o soluție apoasă conținând poluantul de interes.

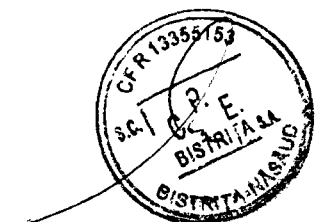
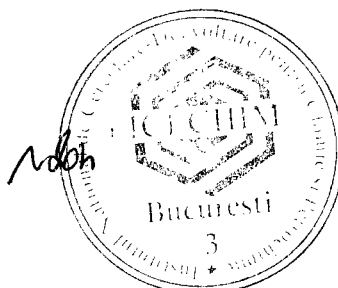
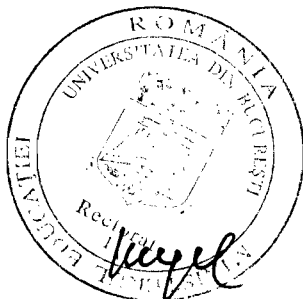
Soluția propusă, conform invenției, **înlătură dezavantajele** utilizării substanțelor chimice de sinteza, prin aceea că utilizează materiale ieftine ce se pot recolta din natură, nu necesită substanțe și solvenți toxici și/sau periculoși, și este fără acțiune negativă asupra mediului și sănătății umane.

Invenția prezintă următoarele **avantaje**:

- Procedeele descrise utilizează ca materie primă material vegetal comun, nu necesită reactivi periculoși, este ieftin și reproductibil, conducând la sinteza de oxizi metalici cu dimensiuni și morfologii controlabile;
- Materialul descris se obține prin procedee care nu necesită costuri ridicate de producție, iar aplicarea acestuia nu prezintă poluare secundară;
- Materialul descris prezintă o activitate catalitică foarte bună pentru oxidarea catalitică a unor poluanți de natură organică la temperatura ambiantă și pH neutru.

Se dau în continuare două exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1



Nanoparticulele de oxid de nichel au fost fitosintetizate utilizând un extract alcoolic (solvent metanol) obținut conform descrierii de mai sus, din frunze de *J. regia* (extract obținut utilizând un raport material vegetal:solvent de 1:9, la temperatura de 95°C, timp de extracție 1 oră) și sare de azotat de nichel la o concentrație de $1,1 \times 10^{-1}$ M (raport extract:soluție de azotat de argint 0,85:1).

În urma fitosintezei s-au obținut nanoparticule de oxid de nichel cu morfologie sferică și dimensiuni de particulă între 7-21 nm, dimensiunea medie a nanoparticulelor 11 nm, dimensiuni de cristalit 5 nm (determinată prin difracție de raze X), care prezintă stabilitate în soluție peste 5 luni.

Soluția astfel obținută a fost depusă pe plăcuțe de sticlă conform descrierii de mai sus, utilizând următorii parametri: timp de imersie 2 min, viteză de imersie 2 mm/s, număr de imersii 18. Plăcuțele conținând filmele subțiri astfel obținute au fost calcinate în cuptor timp de 2 ore la temperatura de 550°C. Se obțin plăcuțe de sticlă având la suprafață depus un film subțire omogen de nanoparticule de oxid de nichel.

Exemplul 2

Filmele de subțiri obținute conform exemplului 1 (patru lamele) sunt plasate într-un reactor semicontinuu termostatat (250 ml) echipat cu un agitator magnetic (1000 rpm). Amestecul de aer/ozon este barbotat în soluția de fenol (100 mg/l) printr-o frită de sticlă cu un debit de 10 L/h.

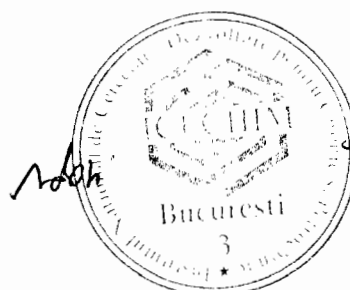
Pentru monitorizarea procesului s-au prelevat probe de apă tratată la intervale care variază de la 5 la 45 min. Cantitatea de fenol prezentă în soluție la diferiți timpi de recoltare a fost determinată folosind un sistem HPLC echipat cu detector DAD.

Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 1, comparativ cu rezultatele obținute în procesul necatalitic (în absența filmelor catalitice)

Tabel 1

| Nr. Crt. | Tip oxidare | Timp (min.) | Eficiență la oxidare (%) |
|----------|---|-------------|--------------------------|
| 1 | Sistem necatalitic | 45 | 78 |
| 2 | În prezența catalizatorului (filme subțiri de oxid de nichel) | 45 | 99 |

Conform Tabelului 1, se constată o creștere semnificativă a eficienței la oxidare a fenolului pentru sistemul catalitic (în prezența filmelor subțiri de oxid de nichel), în condițiile de lucru prezentate.



Revendicări

1. Material pentru oxidarea catalitică a poluanților de natură organică, **caracterizat prin aceea că** este compus dintr-un film subțire conținând nanoparticule de oxid de nichel, având dimensiunea particulelor între 4..28 nm.
2. Material conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** nanoparticulele de oxid de nichel sunt fitosintetizate folosind un extract alcoolic sau hidroalcoolic obținut din frunze de *Juglans regia* L., 1753, prin extracția asistată de microunde, la o temperatură de 80..110°C, timp extracție 1..2 ore, putere variabila a microundelor, raport material vegetal:solvent 1:5..1:20 și azotat de nichel hexahidrat, (concentrație între 2×10^{-3} M și 1,5 M) în rapoarte variabile între 4:1 și 1:4 (extract:soluție).
3. Material conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizat prin aceea că** prezintă o eficiență la oxidarea catalitică a poluanților de natură organică (exemplificat prin oxidarea catalitică a fenolului) într-un sistem semicontinuu, la temperatură ambiantă și valori neutre ale pH-ului, de 99% (prezentând o creștere a eficienței la oxidarea fenolului de aproximativ 27% față de sistemul necatalitic).
4. Procedeu de obținere a materialului cu proprietăți catalitice pentru oxidarea catalitică a poluanților de natură organică, **caracterizat prin aceea că** se realizează în doua etape, în prima etapă obținându-se nanoparticulele de oxid de nichel fitosintetizate, iar în cea de-a doua etapă realizându-se depunerea acestora pe plăcuțe de sticlă, prin procedeul depunerii prin imersie, urmată de calcinarea acestora în cuptor timp de 2..4 ore la temperatura de 400..580°C.

