



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2022 00163**

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

(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;**
- **UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI, ȘOS.PANDURI, NR.90-92, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **ICPE BISTRIȚA S.A., STR. PARCULUI NR. 7, BISTRIȚA, BN, RO**

(72) Inventatori:

- **FIERĂSCU RADU CLAUDIU, STR. DUNĂRII, BL. D4, ET. 4, AP. 18, ROȘIORI DE VEDE, TR, RO;**
- **BRAZDIȘ ROXANA IOANA, STR.SG.CONSTANTIN APOSTOL NR.16, BL.C2, ET.5, AP.512, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**

- **FIERĂSCU IRINA, STR.ION MANOLESCU, NR.2, BL.129, SC.B, ET.1, AP.49, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **BAROI ANDA-MARIA, BD.1 DECEMBRIE 1918, NR.38, BL.A140, SC.A, AP.13, MANGALIA, CT, RO;**
- **AVRAMESCU SORIN MARIUS, STR. NICOLAE FILIMON NR. 30, BL. 17, SC. 1, AP. 17, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **BRADU CORINA, STR.MĂCELARI NR.19, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **OLARU ELENA-ALINA, STR. BREZOIANU NR. 47-49, SC. C, ET. 6, 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;**
- **ULINICI SORIN CLAUDIU, STR. ÎMPĂRATUL TRAIAN NR. 46A, SC. B, ET. 2, AP. 15, BISTRIȚA, BN, RO**

(54) **PROCEDEU ȘI MATERIAL OBȚINUT PRIN METODELE CHIMIEI VERZI PENTRU OXIDAREA CATALITICĂ A UNOR MICROPOLUANȚI EMERGENȚI**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material cu proprietăți catalitice și la un procedeu de obținere a acestuia prin metodele chimiei verzi, materialul fiind utilizat pentru oxidarea catalitică a micropoluantilor emergenți, din categoria produșilor farmaceutici, conținuți în 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 Cu cu dimensiunea particulelor cuprinsă între 6...70 nm, nanoparticulele de oxid de Cu fiind fitosintetizate folosind un extract alcoolic sau hidroalcoolic obținut din frunze de *Rhus typhina L.*, 1756, prin extracția asistată de microunde, la o temperatură cuprinsă între

75...105°C, timp de extracție 1...2 ore, la o putere variabilă a microundelor, cu raportul material vegetal: solvent cuprins între 1: 8...1: 14 și azotat de Cu trihidrat de concentrație 1×10^{-3} M...1 M, în rapoarte variabile de extract: soluție cuprinse între 4: 1...1: 14. Procedeu de obținere conform invenției se realizează în două etape: în prima etapă se obțin nanoparticulele de oxid de Cu fitosintetizate, iar în cea de-a doua etapă se realizează depunerea acestora pe plăcuțe de sticlă prin procedeu de depuneri 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).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr.	a 2022 0163
Data depozit	30-03-2022

PROCEDEU ȘI MATERIAL OBTINUT PRIN METODELE CHIMIEI VERZI PENTRU OXIDAREA CATALITICA A UNOR MICROPOLUANTI EMERGENTI

Prezenta invenție se referă la un material cu proprietăți catalitice și la un procedeu de obținere a acestuia prin metodele chimiei verzi, utilizat pentru oxidarea catalitică a micropoluantilor emergenți (din categoria produsilor farmaceutici) din soluții apoase, la temperatură ambiantă și presiune atmosferică în sistem semicontinuu.

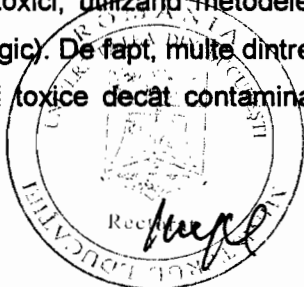
Aprovizionarea cu apă se află sub o amenințare constantă din cauza poluării rezultate din numeroasele și complexe activități antropice. O situație specială o reprezintă produsele farmaceutice și de îngrijire personală care ajung în corpurile de apă din surse multiple și aproape incontrollabile și necesită metode speciale de tratare a apei. Aceste surse de poluare pot consta în efluenți din industriile farmaceutice și spitale, eliminarea apelor din gospodăria, excreția medicamentelor nemetabolizate/metabolizate după consumul uman/animal, acvacultură, nămoluri din instalațiile de tratare a apei utilizate ca îngrășăminte și leșiere de medicamente.

Contaminanții emergenți (EC) pot fi definiți ca și contaminanți de mediu nou recunoscuți care provoacă efecte adverse asupra mediului și/sau asupra sănătății umane. O clasă largă a acestor contaminanți emergenți sunt produsele farmaceutice și produsele de îngrijire personală (PPCP), cunoscute ca având capacitatea de a stimula complicațiile fiziologice la oameni la doze mici. În ultimii ani utilizarea acestora pe scară largă a dus la acumularea lor în ecosistem și la asimilarea lor în organismele vii prin implicarea lor în rețelele trofice.

Analgizicele și medicamentele antiinflamatoare nesteroidiene (NSAIDs) precum paracetamolul, diclofenacul și ibuprofenul sunt cele mai frecvent întâlnite în apele de suprafață și subterane și, prin urmare, reprezintă un risc semnificativ pentru ecosistemele acvatice.

Produsele de îngrijire personală sunt produse de uz zilnic utilizate pentru a curăța, a îmbunătăți sau a modifica aspectul corpului, inclusiv, dar fără a se limita la, șampoane, geluri de spălat corporale, loțiuni și produse cosmetice. Multe dintre aceste substanțe chimice sunt considerate, de asemenea, compuși care perturbă sistemul endocrin și apar în aceste produse sau în mediu la niveluri relevante pentru hormoni. Concentrațiile de contaminanți necesare pentru a provoca efecte adverse variază în funcție de specie și substanța chimică.

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). De fapt, multe dintre transformările sau produsele secundare ale acestor procese pot fi mai toxice decât contaminanții inițiali din apă. Spre exemplu, adăugarea de clor liber



6

pentru îndepărtarea unor contaminanți pot permite substanței chimice să semene cu bifenilii policlorurați, care sunt persistenți în mediu, bioacumulabili și cu un puternic efect toxic.

Datorită persistenței acestor substanțe chimice și a efectelor asupra sănătății asociate acestor produse la concentrații relevante pentru mediu, riscurile pentru sănătatea umană și a ecosistemelor sunt mari și cu efecte nocive în timp.

Datorită prezenței din ce în ce mai ridicate a acestor tipuri de compuși în sistemele acvatice și a riscului reprezentat de expunerea cronică la astfel de compuși, tratamentul sau îndepărtarea lor devine extrem de vitală. 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.

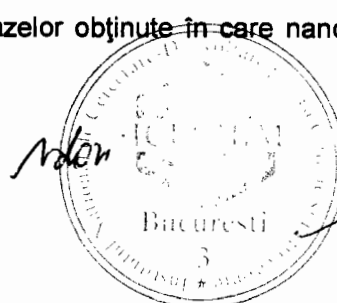
Tratamentele biologice prezintă limitări evidente datorită necesității unor runde inițiale de dezinfecție, care sunt costisitoare din punct de vedere al costurilor, dar și al produsilor secundari ce se obțin, necesită condiții speciale de pH a apelor tratate și sunt greu scalabile.

În acest context, îndepărtarea micropoluantiilor emergenți din categoria produselor farmaceutice și de îngrijire personală reprezintă un deziderat al proceselor de tratare a matricilor apoase, iar în reducerea amprentei ecologice mari datorat consumului ridicat de energie al proceselor clasice de depoluare necesită dezvoltarea unor metode alternative de tratare.

Filmele subțiri obținute prin metodele chimiei verzi pot fi considerate noi materiale eficiente în îndepărtarea contaminanților emergenți.

Brevetul CN103889562B se referă la filme cu suprafața acoperită de nanoparticule funcționalitate; filmele se pot utiliza la procesele de osmoză directă, osmoză inversă sau filtre pentru procesele de purificare a apelor.

Brevetul WO2008055371A2 se referă la un procedeu pentru separarea unei faze dispersate dintr-o fază continuă cuprinzând etapele de i) punerea în contact a fazelor menționate cu o cantitate eficientă de nanoparticule; ii) aplicarea unui gradient de câmp magnetic sistemului obținut; iii) separarea fazelor obținute în care nanoparticulele menționate



5

sunt de tip miez/înveliș, miezul constând dintr-un metal sau aliaj cu proprietăți magnetice moi și învelișul conține straturi de grafen care sunt opțional funcționalizate.

Brevetul US20110110723A1 se referă la metode de obtinere și utilizare a unor compoziții de nanoparticule metalice formate prin tehnici de sinteză aparținând chimiei verzi. Invenția propune nanoparticule metalice formate cu soluții de extracte de fructe și utilizarea acestor nanoparticule metalice pentru îndepărtarea contaminanților din sol și apele subterane și din alte locuri contaminate.

Brevetul US8252256B2 se refera la obținerea nanoparticulelor de oxid de zinc la temperatura camerei, prin reacția azotatului de zinc hexahidrat și a ciclohexilaminei (CHA) în mediu apos sau etanolic pentru îndepărtarea eficientă a cianidelor din mediile apoase.

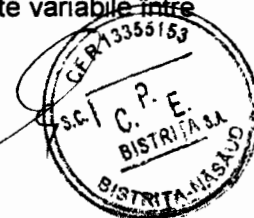
Brevetul EP2315639A2 se refera la metode de fabricare și utilizare și compoziții de nanoparticule metalice formate prin tehnici de sinteză aparținând chimiei verzi. Se propun nanoparticule metalice formate cu soluții de extracte de plante și aplicarea acestora pentru îndepărtarea contaminanților din sol, apele subterane și din alte locuri contaminate.

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 micropoluanți emergenți din categoria compușilor farmaceutici, printr-un procedeu bazat pe metodele chimiei verzi, utilizând resurse vegetale ușor de regăsit.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în dezvoltarea unui procedeu și material destinat oxidării catalitice a unor micropoluanți emergenți (din categoria produselor farmaceutice), bazat pe oxizi metalici sintetizați prin metodele chimiei verzi (utilizând extracte naturale).

Nanoparticulele de oxid metalic (oxid de cupru) sunt fitosintetizate cu ajutorul extractului alcoolic obținut din frunze de *Rhus typhina* L., 1756, arbust ornamental întâlnit pe scară largă în țările din zona temperată, cunoscut în România sub numele de *Oțetar roșu*.

Pentru obținerea extractului alcoolic de *Rhus typhina* L., 1756, materialul vegetal (frunze, colectate în perioada de înflorire) se usucă până la masă constantă, se macină până la dimensiuni sub 100 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 75-105°C, pentru o perioadă de timp variabilă între 1-2 ore, putere variabilă a microundelor, utilizând un raport material vegetal:solvent între 1:8 și 1:14. Extractul se filtrează pentru îndepărtarea materialului vegetal. Fitosinteza nanoparticulelor metalice se realizează prin amestecul extractului obținut cu o soluție de azotat de cupru trihidrat (concentrație între 1×10^{-3} M și 1 M) în rapoarte variabile între



4:1 și 1:4 (extract:soluție). Amestecul se păstrează la lumină pentru o perioadă de timp între 1-36 ore. Se formează nanoparticule metalice cu dimensiuni între 6-70 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 micropoluantul de interes.

Soluția propusă, conform invenției, **înlătură dezavantajele** utilizării substanțelor chimice de sinteză, 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 metalice 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 micropoluanți emergenți (din categoria compușilor farmaceutici) la temperatura ambiantă și pH neutru.

Se dau în continuare două exemple de realizare a invenției.



Exemplul 1

Nanoparticulele de oxid de cupru au fost fitosintetizate utilizând un extract alcoolic (solvent metanol) obținut conform descrierii de mai sus, din frunze de *R. typhina* (extract obținut utilizând un raport material vegetal:solvent de 1:10, la temperatura de 100°C, timp de extracție 1 oră) și sare de azotat de cupru la o concentrație de 1×10^{-1} M (raport extract:soluție de azotat de argint 1,1:1). În urma fitosintezei s-au obținut nanoparticule de oxid de cupru cu morfologie sferică și dimensiuni de particulă între 25-65nm, dimensiunea medie a nanoparticulelor 32 nm, dimensiuni de cristalit 7 nm (determinată prin difracție de raze X), care prezintă stabilitate în soluție peste 4 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 20. 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 cupru.

Exemplul 2

4 lamele pe care s-au depus filme catalitice (conform exemplului 1) sunt plasate într-un reactor semicontinuu termostatat (250 ml) echipat cu un agitator magnetic (1000 rpm). Amestecul de aer/ozon a fost barbotat în soluția de ibuprofen (100 mg/l) printr-o frită de sticla cu un debit de 10 L/h.

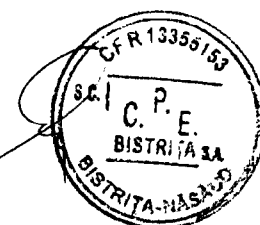
Pentru monitorizarea procesului s-au prelevat probe de apă tratată la intervale care variază de la 5 la 45 min. Cantitatea de ibuprofen prezentă în soluție la diferiți timpi de recoltare a fost determinată folosind un sistem HPLC echipat cu detector DAD.

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	82
2	În prezența catalizatorului (filme subțiri de oxid de cupru)	45	98

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



Revendicări

1. Material pentru oxidarea catalitică a micropoluantilor emergenți (din categoria produșilor farmaceutici), **caracterizat prin aceea că** este compus dintr-un fim subțire conținând nanoparticule de oxid de cupru, avand dimensiunea particulelor între 6..70 nm.
2. Material conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea că** nanoparticulele de oxid de cupru sunt fitosintetizate folosind un extract alcoolic sau hidroalcoolic obținut din frunze de *Rhus typhina* L., 1756, prin extracția asistată de microunde, la o temperatură de 75..105°C, timp extracție 1..2 ore, putere variabila a microundelor, raport material vegetal:solvent 1:8..1:14 și azotat de cupru trihidrat (concentrație 1×10^{-3} M..1 M) în rapoarte variabile între 4:1 și 1:4 (extract:soluție).
3. Material conform revendicarilor 1 și 2, **caracterizat prin aceea că** prezintă o eficiență la oxidarea catalitică a ibuprofenului într-un sistem semicontinuu, la temperatură ambiantă și valori neutre ale pH-ului, de 98% (prezentând o creștere a eficienței la oxidarea ibuprofenului de aproximativ 20% față de sistemul necatalitic).
4. Procedeu de obtinere a materialului cu proprietăți catalitice pentru indepartarea micropoluantilor emergenți (din categoria compușilor farmaceutici), **caracterizat prin aceea că** se realizează in doua etape, în prima etapă obținându-se nanoparticulele de oxid de cupru fitosintetizate, iar in 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.

